Postverlagsort Dresden

BAND 82 FEBRUAR 1938 HEFT 2

UNIVERSITY OF HAWAII
MAR 17 1938
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Staudinger, H. (Freiburg, Breisgau), Über das Molekulargewicht und die Viskosität von Hochpolymeren. Bemerkungen zu der Arbeit von A. Dobry 129

Erbring, H. (Leipzig), Über Spinnbarkeit von Flüssigkeiten, V. Einige Beobachtungen an Polystyrolfäden (mit 4 Abb.) 132

Manegold, E., und **K. Solf** (Dresden), Über Kapillarstysteme, XIX/7. Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe. (Mathematischer Teil) (mit 2 Abb.) 135

Buzágh, A. v., und **E. Kneppó** (Budapest), Über die Adsorption schwach solvatisierter Kolloide an festen Adsorbentien, I. Die Adsorption von kolloidem Eisenhydroxyd an Quarz (mit 8 Abb.) 150

Gribnau, Fr. B. (Deventer, Holland), Absorption und Zerstreuung des Lichtes in hydrophoben Kolloiden, III. Untersuchung des seitlich zerstreuten Lichtes 158

Angelescu, E., und **V. Ciortan** (Bukarest), Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, II. Die Viskosität der Na-Stearatlösungen in Gegenwart von Kresolen (mit 8 Abb.) . . 164

Katsurai, T. (Tokyo), Über das Hydrosol des ferromagnetischen Eisenoxyds (mit 2 Abb.) 172

Ostwald, Wo., und **H. Roederer** (Leipzig), Beiträge zur Kolloidchemie der tetraalkylierten Ammoniumsalze (mit 12 Abb.) 174

Lee, S., und **I. Sakurada** (Kioto), Dielektrische Untersuchungen der Azetonlösungen der Nitro- und Azetylzellulosen (mit 9 Abb.) 194

Gore, V. (Nagpur, Indien), Liesegang'sche Ringe in nicht gelartigen Medien, IV. Periodische Koagulation verdünnter Eisenhydroxydsole (mit 1 Abb.) 203

Kauko, Y., und **Y. Välkkilä** (Helsinki), Beiträge zur Kenntnis der Konservierung des Grünfutters (mit 2 Abb.) 207

Pavelka, F. (Wien), Experimenteller Beitrag zur Frage des Korrosionschutzes durch Kolloidgraphit (mit 10 Abb.) 215

Ostwald, Wo. (Leipzig), Über Polydispersität und Polymolekularität 226

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:
I. Grenzschichtforschung 228
II. Film- und Fadenforschung 228
III. Kolloidforschung 229
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 229
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 229
VI. Biochemie und Medizin 230
VII. Technische Kolloidforschung 233
Bücherbesprechungen 237
Patentteil:
Machu, W. (Wien), Kolloide und kapillaraktive Stoffe als Hemmungsmittel der Korrosion, insbesondere der Säurekorrosion von Metallen 240

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Angelescu, E., und V. Ciortan. Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, III. Die Viskosität der Lösungen von Seifengemischen in Gegenwart von Kresolen (o, m, p).

Sakurada, I., Genügt eine einzige Konstante für die Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität von hochpolymeren Verbindungen?

Manegold, E., Über Kapillarsysteme, XIX, 8. Permeabilität. Experimenteller Teil.

Manegold, E., und K. Solf, Über Kapillarsysteme, XX, 1. Zur Dynamik des Diffusionshebers.

Manegold, E., und K. Solf, Über Kapillarsysteme, XXI, 1. Ortsgebundene Reaktionen im Diffusions- bzw. Strömungsfeld.

Wagner, W., Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte der Glasverspiegelung ab 1930.

Hoffmann, E., Herstellung, Eigenschaften und Korngrößebestimmung mineralischer Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung des Graphits.

Sartorius, F., Größere Leistungen der Membranfilter durch poröse Filterplatten.

Koets, P., u. H. R. Kruyt, Bemerkungen über die Hydratation hydrophiler Kolloide, insbesondere der polymeren Kohlenhydrate.

Lottermoser, A., und R. Steudel, Über den Einfluß oberflächenaktiver Anionen und Kationen auf Halogensilbersole und photographische Emulsionen, I und II.

Hermans, P. H., Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose, IV.

Sauer, E., und W. Gußmann, Über die Messung der Benetzungsgeschwindigkeit von Farbkörpern.

Przyłęcki, St. J. v., Versuch einer Klassifikation der biologischen Kolloide. II. Teil. Analyse und Bestimmung der Bindungsarten.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Manegold, E., und Lindemann, Kapillarsysteme XII/5. Zylindrische Kugelschrauben beliebiger Zähigkeit.

Manegold, E., Kapillarsysteme XII/6. Zur Kennzeichnung des Schraubengelenkes in sich durchdringenden zylindrischen und elliptischen Schrauben.

Schramek, W., und Rümmler, Substantivität einiger Benzidinfarbstoffe und benzidinähnlicher Farbstoffe.

Bungenberg de Jong und Teunissen, Negative, nicht amphotere Biokolloide als hochmolekulare Elektrolyte. I.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. erbitte direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Wien 156672, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Thomasiusstr. 2, III,** zu richten. — **Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

82. Band Februar 1938 Heft 2

Über das Molekulargewicht und die Viskosität von Hochpolymeren.[1]

Bemerkungen zu der Arbeit von A. Dobry.[2]

Von H. Staudinger (Freiburg, Breisgau).

(Eingegangen am 28. Dezember 1937.)

A. Dobry hat in einem auf besonderen Wunsch des Herausgebers der Kolloid-Z. verfaßten Bericht[3]) über ihre osmotischen und viskosimetrischen Untersuchungen an Zellulosederivaten und Polystyrolen einige Ergebnisse der Freiburger Arbeiten übersehen. Deshalb seien ihre Ausführungen durch folgende Bemerkungen ergänzt.

1. Wie die Verfasserin ausführt, bringen ihre Untersuchungen über den osmotischen Druck der Lösungen von Zelluloseazetaten und Zellulosenitraten in verschiedenen Lösungsmitteln eine Bestätigung unserer früher durch viskosimetrische und chemische Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse über den Lösungszustand von Zellulosen und ihren Derivaten. Auf Grund des viskosimetrischen Verhaltens der Lösungen von Zellulose und Zellulosederivaten[4]) und durch Überführung von Zelluloseazetaten[5]) in polymeranaloge Zellulosen wurde früher von uns bewiesen, daß in Lösungen von Zellulosen in Schweizer's Reagens wie in denen von Zelluloseestern in organischen Lösungsmitteln die Kolloidteilchen Makromoleküle und keine Mizellen sind. Daraus ergab sich die Schlußfolgerung, daß die kolloiden Erscheinungen, insbesondere die Viskosität dieser Lösungen, durch die Größe bzw. die Länge der Fadenmoleküle bedingt sind[6]). Große Solvathüllen, wie sie von Fikentscher und Mark[7]) zur Erklärung der Viskositätsphänomene angenommen wurden, sind also für die hohe Viskosität dieser Lösungen nicht verantwortlich zu machen. Zu derselben Auffassung kommt auch A. Dobry[8]).

2. Durch Viskositätsmessungen an Lösungen synthetischer und natürlicher sowie auch niedermolekularer Stoffe[9]) mit gestreckten Molekülen wurde gefunden, daß die spez. Viskosität η_{sp} gleichkonzentrierter Lösungen von polymerhomologen Produkten proportional mit dem Molekulargewicht (M), also proportional der Kettenlänge ihrer Fadenmoleküle anwächst. In einer polymerhomologen Reihe besteht also die Beziehung:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} = K_m \cdot M, \qquad (1)$$

c_{gm} ist die Konzentration in Grundmolen pro Liter; K_m ist eine Konstante, die experimentell dadurch ermittelt wird, daß man das Molekulargewicht und die spez. Viskosität von verschiedenen Vertretern einer polymerhomologen Reihe bestimmt. Die K_m-Konstanten für Zellulose und Zellulosederivate in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle I angegeben[10]).

Tabelle I. K_m-Konstanten von Zellulosen und Zellulosederivaten.

Produkt	Art der Molekul.-gewichts-bestimmg.	Lösungs-mittel	$K_m \cdot 10^4$
Zellulose	indirekt	Schweizer's Reagens	5,0
Zellulosetriazetat .	osmotisch	m-Kresol	6,3
Cellit	osmotisch	m-Kresol	8,0
Cellit	osmotisch	Azeton	9,0
Zellulosenitrat (12,0—12,5 % N)	osmotisch	Azeton	11,0
Methylzellulose (20—25 % OCH_3)	osmotisch	Wasser	11,0

Die K_m-Konstanten von Zelluloseestern und -äthern weichen nicht stark voneinander ab, da die Solvatation dieser homöopolaren Produkte in homöopolaren Lösungsmitteln annähernd die

[1]) 187. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen. 186. Mitteilung: W. Kern, Z. physik. Chem. Abt. A, im Druck.

[2]) A. Dobry, Kolloid-Z. **81**, 190 (1937).

[3]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **81**, 195 (1937).

[4]) H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2317 (1930); H. Staudinger und H. Freudenberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2331 (1930).

[5]) H. Staudinger und O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3132 (1930); H. Staudinger und H. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 84 (1934); H. Staudinger und G. Daumiller, Liebigs Ann. **529**, 219 (1937).

[6]) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2933 (1929).

[7]) H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135 (1929).

[8]) A. Dobry, loc. cit. S. 194.

[9]) H. Staudinger, Elektrochem. **40**, 434 (1934).

[10]) H. Staudinger, Svensk Kemisk Tidskrift **49**, 3 (1937); Papierfabr. **1937**, 233.

Abkürzung für Literaturnachweis: Kolloid-Z.

gleiche ist. Bestimmt man aus Viskositätsmessungen mittels der K_m-Konstanten die Molekulargewichte bzw. die Polymerisationsgrade von verschiedenen Vertretern der polymerhomologen Reihen, so stimmen diese Werte mit den durch osmotische Messungen erhaltenen überein. Dabei wurde das Molekulargewicht aus den osmotischen Messungen nach der Formel von G. V. Schulz[11]) berechnet.

Tabelle II. Vergleich der osmotisch und viskosimetrisch gefundenen Polymerisationsgrade verschiedener Zellulosederivate.

Zellulosenitrate[12]) Polymerisationsgrade		Zellulosetriazetate[13]) Polymerisationsgrade	
osmotisch	viskosimetr.	osmotisch	viskosimetr.
190	200	79	83
310	280	125	130
710	620	145	140
670	715	170	160
1650	1550	280	290
		370	390
		780	825

Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Werte ist eine gute, wenn man bedenkt, daß die verschiedenen Produkte in ihrer Polydispersität voneinander abweichen und daß die nach verschiedenen Methoden bestimmten Durchschnittswerte für das Molekulargewicht nicht völlig identisch sind [13a]).

Man ist also heute in der Lage, durch Viskositätsmessungen das Molekulargewicht resp. den Polymerisationsgrad von Zellulosen und Zellulosederivaten zu bestimmen[14]). Die Molekulargewichtsbestimmungen sind dabei nach der viskosimetrischen Methode viel einfacher als nach der osmotischen durchzuführen, so daß sie auch in der Technik eingeführt werden können.

[11]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 317 (1936); Angew. Chem. **49**, 863 (1936); und frühere Arbeiten, vgl. Z. physik. Chem., Abt. A **158**, 237; **159**, 347 (1932).

[12]) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2327 (1935). Die Werte wurden umgerechnet nach Tabelle IV der angegebenen Arbeit unter Anwendung der K_m-Konstante $11 \cdot 10^{-4}$ (vgl. Tabelle I dieser Arbeit) und eines Grundmolekulargewichts von 265.

[13]) H. Staudinger und G. Daumiller, Liebigs Ann. **529**, 236, 242 (1937).

[13a]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926); W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1439 (1935); G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **32**, 27 (1936); E. O. Kraemer und W. D. Lansing, J. physik. Chem. **39**, 156 (1935).

[14]) H. Staudinger u. K. Feuerstein, Liebigs Ann. **526**, 72 (1936); H. Staudinger, Papierfabr. **1937**, 233.

3. A. Dobry führt in ihrer Arbeit an, daß zwei Polystyrole gleichen Molekulargewichts verschiedene spez. Viskosität besitzen; sie zieht daraus den Schluß, daß für die Bestimmung des Molekulargewichts resp. des Polymerisationsgrades die osmotische Methode leistungsfähiger als die viskosimetrische sei. Dieser Auffassung gegenüber muß darauf hingewiesen werden, daß gerade durch Kombination der osmotischen mit der viskosimetrischen Methode wichtige Aussagen über die Größe und Gestalt der Makromoleküle gemacht werden können. Auf diesem Wege wurde nachgewiesen, daß Polystyrole verschiedener Darstellungsart verschieden gebaut sind. Die bei hoher Temperatur dargestellten Polystyrole sind, was auch aus chemischen Gründen erwartet werden kann, stärker verzweigt als die bei tieferer Temperatur erhaltenen (vgl. Tab. III); die K_m-Konstanten sind bei den ersteren Produkten kleiner als bei letzteren; denn Polystyrole gleichen Molekulargewichts, die bei tiefer Temperatur dargestellt sind, haben höhere $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte als solche, die bei höherer Temperatur erhalten wurden; die ersteren Polymeren besitzen danach längere, d. h. weniger verzweigte Moleküle als die letzteren (vgl. Produkt 2, II und 6, II, ferner 1, III und 6, III der Tabelle III). Die Polystyrole verschiedener Darstellungsart sind also keine polymerhomologen Produkte im eigentlichen Sinne; denn sie besitzen

Tabelle III. Osmotische und viskosimetrische Molekulargewichte von Polystyrolen in Toluol [Wärme-Polymerisate] [16]).

	Polymerisationstemperat.	Fraktion	M osm.	$\lim \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$	$K_m \cdot 10^4$
1	20°	I	638 000	79	1,25
		II	402 000	46	1,15
		III	193 000	24	1,25
2	60°	I	600 000	50	0,83
		II	336 000	25	0,75
3	80°	I	516 000	33,2	0,645
		II	420 000	27,2	0,65
		III	364 000	20,3	0,56
		IV	232 000	13,5	0,58
4	100,5°	II	360 000	21,0	0,58
		III	275 000	16,2	0,59
		IV	170 000	9,2	0,54
5	135°	I	302 000	15,5	0,51
		II	222 000	10,3	0,456
		III	82 000	4,2	0,51
6	132°	II	335 000	17,0	0,51
		III	195 000	10,0	0,51
		IV	175 000	8,7	0,50
		V	110 000	5,6	0,51

nicht Moleküle genau derselben Bauart, obwohl sie sich aus dem gleichen Grundmolekül aufbauen. Zerlegt man aber Polystyrole ein und derselben Darstellungsart durch Fraktionieren in höher- und niedermolekulare Anteile, so ist für diese Produkte K_m konstant. Solche Fraktionen sind polymerhomolog, da sie Moleküle gleicher Bauart, also auch gleichen Verzweigungsgrades enthalten[15]). Die Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht (nach Formel 1) gilt also nur für polymerhomologe Produkte mit langgestreckten Molekülen.

4. Viskositätsmessungen in Verbindung mit osmotischen Messungen sind in der makromolekularen Chemie zur Erforschung der Gestalt der Moleküle von grundlegender Bedeutung; denn die Gestalt der Moleküle ist für das Verhalten der kolloiden Lösung ebenso wesentlich wie ihre Größe[17]). Durch solche Untersuchungen war es möglich, die Konstitution der drei Polysaccharide Zellulose, Stärke und Glykogen aufzuklären. Lösungen von polymerhomologen Glykogenen mit ganz verschiedenem Polymerisationsgrad geben Newton'sche Lösungen und zeigen fast die gleiche Viskosität. Lösungen von polymerhomologen Zellulosen unterscheiden sich dagegen in der spez. Viskosität sehr stark. Die höchstmolekularen Zellulosen geben hochviskose Lösungen, die dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz nicht gehorchen, während die Lösungen von niedermolekularen Zellulosen niederviskos sind und sich normal verhalten. Den großen Unterschied in der Viskosität der Lösungen verschiedener Vertreter der drei Polysaccharide zeigt ein Vergleich der $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte.

Tabelle IV. Vergleich der $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte von Zellulosen[18]), Stärken[18]) und Glykogenen[19]) gleichen Polymerisationsgrades.

Polym.-Grad	$\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte von		
	Zellulose $K_m = 5 \cdot 10^{-4}$	Stärke $K_m = 0{,}63 \cdot 10^{-4}$	Glykogen
400	32,4	4,1	1,5
1700	137	17,3	1,4
5000	405	51,0	1,4

Die Auswertung der viskosimetrischen und osmotischen Messungen führt zum Ergebnis, daß das Glykogen ein Sphärokolloid ist[19]), die Zellulose dagegen ein Linearkolloid[20]); die Stärke[21]) hat langgestreckte, verzweigte Moleküle, steht also in bezug auf ihre Molekülgestalt in der Mitte zwischen den beiden anderen Polysacchariden.

Das Vorgehen bei der Untersuchung des Aufbaues hochmolekularer Stoffe ist also allgemein folgendes:

Durch chemische Untersuchungen, wiez. B. durch Überführung polymerhomologer Stoffe in polymeranaloge Produkte wird entschieden, ob in Lösung die Kolloidteilchen des betreffenden Stoffes Makromoleküle oder Mizellen sind. Durch osmotische Untersuchungen wird die Größe der Makromoleküle, durch viskosimetrische Untersuchungen ihre Gestalt ermittelt. Beim Vorliegen von Fadenmolekülen läßt sich aus viskosimetrischen Messungen nach Formel (1) die Molekülgröße bestimmen.

[15]) H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2336 (1935); in dieser Arbeit wird auch eine Erklärung für das Auftreten von Verzweigungen gegeben.

[16]) Die Beispiele 1, 2, 3, 5 sind der Arbeit H. Staudinger und G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2332, Tab. IX, entnommen, die Beispiele 4 und 6 der Arbeit von G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem., Abt. B **36**, 184 (1937), Tab. I u. II.

[17]) Vgl. dazu die Einteilung der Kolloide nach der Gestalt ihrer Teilchen in Linearkolloide und Sphärokolloide, H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

[18]) Stärke und Zellulose vom Polym.-Grad 5000 sind nicht bekannt, wohl aber kennt man ein Glykogen dieses Polym.-Grades. Die $\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}}$-Werte von Stärke und Zellulose der vorliegenden Tabelle sind also nur errechnet.

[19]) H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. **530**, 1 (1937).

[20]) Über die Einteilung der Kolloide vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

[21]) H. Staudinger und E. Husemann, Liebigs Ann. **527**, 195 (1937).

Über Spinnbarkeit von Flüssigkeiten, V.

Einige Beobachtungen an Polystyrolfäden.

Von H. Erbring (Leipzig).

(Aus der Kolloid-Abteilung des Phys.-chem. Institutes der Universität Leipzig.)

1. In vorangehenden Mitteilungen[1]) ist gezeigt worden, daß Lösungen gewisser ausgezeichneter lyophiler Kolloide in bestimmten Lösungszuständen spinnbar sind. Es handelt sich hierbei insbesondere um Lösungen solcher Kolloide, deren Teilchen oder Teilchenagglomerate in Lösung eine längliche Gestalt aufweisen oder unter dem Einfluß der Zug- und Druckkräfte, die während des Fadenspinnens wirksam werden, infolge ihrer leichten Deformierbarkeit eine derartige Gestalt annehmen. Des weiteren hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, den Spinnzustand als einen Zustand mittlerer „Entmischung" aufzufassen. Es konnte daher in Übereinstimmung hiermit Spinnbarkeit bisher nachgewiesen werden an Systemen, die gekennzeichnet sind durch mittlere Teilchengrößen zwischen molekularen und mikroskopischen Dimensionen, mittlere Solvatationsgrade, mittlere Konzentrationen oder mittlere Viskositätswerte. Die für das Fadenziehen ausgezeichneten Spinn- oder Entmischungszustände werden erreicht bei Lösungen, die entweder einer Koagulation oder Gelatinierung zustreben; man durchläuft sie jedoch auch innerhalb homologer Reihen.

Es ist außerdem des öfteren darauf hingewiesen worden, daß während des Spinnens, also während der Bildung des flüssigen Fadens, besondere Formungskräfte im Spiele sein müssen, die die Beständigkeit der Fäden bedingen und die u. a. der Oberflächenspannung der Flüssigkeit entgegenwirken. Der mechanische Zusammenhalt des flüssigen Systems in Fadenform ist nämlich nur vorstellbar, wenn wir einen bestimmten Strukturaufbau der Flüssigkeit voraussetzen, so daß infolge geeigneter Teilchenvernetzung eine ausreichend starke Immobilisierung auch der „freien" Flüssigkeit ermöglicht wird. Während des Spinnens würde dann unter Ausrichtung dieser zunächst isotropen Struktur in die Dehnungsrichtung und der damit entweder einhergehenden Teilchendeformationen oder Abstandsverringerungen einzelner Strukturelemente bzw. Zentren derselben eine Stabilisierung des Fadens erfolgen. Mit anderen Worten: die Stabilisierung wird herbeigeführt durch Orientierung der Teilchen im Faden als Folge der auf sie einwirkenden Kräfte, so daß damit bereits dem Flüssigkeitsfaden in erweiterter Beziehung Faserstruktur verliehen wird. Letztere müßte sich nachweisen lassen durch polarisationsoptische Untersuchung der Fäden.

2. Schon bei Eiweißlösungen[2]) ist festgestellt worden, daß während des Spinnens schwache Doppelbrechung im Faden auftritt. Um diese Erscheinung jedoch nochmals eindeutiger festzulegen, sind im folgenden einige Versuche beschrieben, die an Polystyrollösungen in Benzol durchgeführt wurden. Verwandt wurde ein Polystyrol eines bestimmten Polymerisationsgrades, wie es vom Verf. schon zu früheren Versuchen benutzt wurde[3]). Fig. 1 zeigt einen solchen

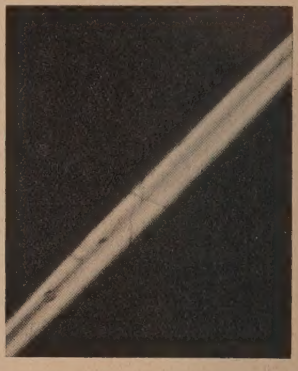


Fig. 1. Polystyrolfaden zwischen gekreuzten Nikols.

flüssig-plastischen Polystyrolfaden unter gekreuzten Nikols, während dieser unter Spannung steht. Die deutliche Aufhellung des Fadens weist auf die ausgezeichnete Ordnung der Polystyrolteilchen parallel der Fadenachse hin. Die mechanischen Eigenschaften des flüssigen Fadens, insbesondere sein Zustandekommen, stehen damit in enger Beziehung zu gleichen Eigenschaften auch bei gewissen festen Fäden. Auch beim Dehnen fester, zunächst isotroper, gequollener Zellulosexanthogenatfäden beobachtet man in analoger Weise Struktureinstellung und Erzeugung von Doppelbrechung im Faden während des Dehnens[4]).

[1]) Mitteilung IV: Kolloid-Z. **80**, 20 (1937).

[2]) H. Erbring, Kolloid-Z. **80**, 20 (1937).

[3]) H. Erbring und K. Sakurada, Kolloid-Z. **73**, 191 (1935); B. Yamaguchi, Kolloid-Z. **72**, 51 (1935).

[4]) Hermans und Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 300 (1937).

3. Wenn wir hieraus folgernd während des Fadenspinnens mit einer bestimmten Ausrichtung der Flüssigkeitsstruktur rechnen dürfen, so können wir weiterhin annehmen, daß diese je nach der Geschwindigkeit, mit der der Faden gezogen wird, verschieden sein muß. Bei extrem schnellem Ziehen sollte sie wegen der stärker wirksamen Kräfte vollkommener sein. Es wurden deshalb zwei Polystyrolfäden miteinander verglichen. Der erste Faden wurde sehr schnell gezogen und in diesem gezogenen gespannten Zustand kurze Zeit belassen, damit durch genügende Verdampfung des Benzols die Fadenform stabilisiert bleibt. Anschließend wurde der Faden gerissen, worauf er um eine bestimmte Länge elastisch zurückfederte. Der zweite Faden wurde äußerst langsam und nicht so extrem stark ausgezogen, die gleiche Zeit in diesem Zustand belassen und hierauf ebenfalls gerissen. Auch bei diesem Faden beobachtet man eine elastische Rückfederung. Beide Fäden wurden mikroskopisch untersucht und bei gewöhnlichem Licht photographiert (Fig. 2 und 3).

Der Unterschied beider Fäden ist augenfällig. Bei dem schnell gezogenen finden wir eine optisch völlig homogene glasartige Struktur, die an ihrer Oberfläche keinerlei Risse oder Spalten zeigt (Fig. 2). In diesem Zustand ist der Faden keineswegs etwa schon starr und unelastisch, sondern man kann ihn noch mehrmals dehnen, wonach er stets von neuem elastisch zurückfedert. Die Homogenität des Fadens bleibt erhalten. Der langsam gezogene Faden (Fig. 3) zeigt hingegen feinste Risse senkrecht zur Fadenachse. Während seines Ziehens tritt gleichfalls Verdampfung von

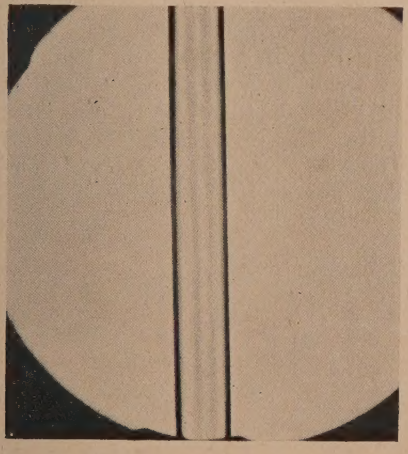


Fig. 2. Polystyrolfaden, schnell gezogen (Vergr. 50fach).

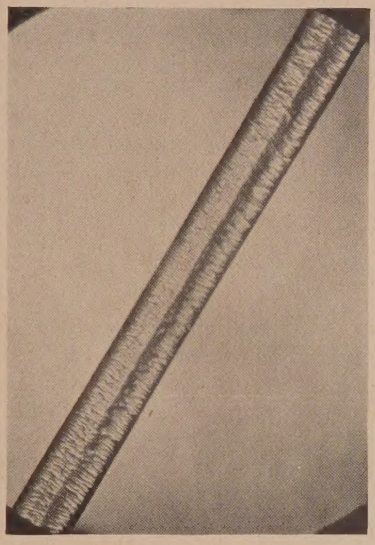


Fig. 3. Polystyrolfaden, langsam gezogen (Vergr. 50fach).

Flüssigkeit an seiner Grenzfläche ein und damit Stabilisierung. Nach dem Reißen entstehen jedoch in diesem Falle während der elastischen Verkürzung die feinen Sprünge und Spalten an seiner Oberfläche. Die elastische Rückfederung ist außerdem mit stark seitlich, d. h. senkrecht zur Fadenachse wirkenden Kräften verknüpft; die Fäden erhalten eine parallel der Längsachse verlaufende scharfe Ausbuchtung oder Kante, die in Fig. 3 deutlich sichtbar ist. Da beide Fäden, der schnell wie der langsam gezogene, vom Augenblick des Ziehbeginns an bis zum Reißen insgesamt genau die gleiche Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt waren, darf man annehmen, daß die Rückfederung unter gleichzeitigem Auftreten der feinen Spalten beim letzteren nicht allein nur bedingt ist durch das Vorhandensein einer flüssigen und damit noch relativ gut elastischen Innenschicht und einer bereits zu stark verfestigten, nur noch wenig elastischen Außenschicht. Dieser Zustand würde im Prinzip auch für den schnell gezogenen Faden zutreffen müssen. Zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens muß man vielmehr auch die Struktur der beiden Fäden mit heranziehen. Bei schnell und extrem gezogenen Fäden ist die Einordnung der Struktur in die Dehnungsrichtung vollkommener als bei nur langsam gezogenen. Im letzteren Falle wird man daher sowohl mit einer nur schlecht orientierten Außenschicht als auch einem solchen Fadeninnern rechnen müssen. Das „Einschnappen" der Flüssigkeits- in die Faden- oder Faser-

struktur und damit ihre Stabilisierung in der Spinnrichtung wird nur bei gereckten Polystyrolen erzielt, nicht dagegen bei langsam gezogenen oder gedehnten. Wir finden also ganz ähnliche Erscheinungen wieder, wie wir sie vom Kautschuk oder plastischen Schwefel[5]) her kennen.

4. Aus beiden Beobachtungen, der Erzeugung von Doppelbrechung wie dem Verhalten bei verschiedenartigem Dehnen, folgt, daß während des Spinnens die Ausrichtung der zunächst isotropen Struktur stattfindet. Es hat sich nun gezeigt, daß man den Aufbau des Fadengerüstes auch durch noch andere äußere Faktoren beeinflussen kann. Spinnt man nämlich einen Faden unter gleichzeitiger starker Rotierung der Spinnflüssigkeit oder, was dasselbe bedeutet, unter Drehung des Glaskörpers, mit dem der Faden gezogen wird, um etwa 180° während des Ziehens und hält den Faden wiederum kurze Zeit unter Spannung, so daß die Fadenform stabilisiert wird, und zerreißt man schließlich den Faden, so verläuft die elastische Rückfederung nicht in einfacher Weise linear, sondern der Faden zeigt feine Kräuselungen und spiral- oder korkzieherartige Verdrehungen. Fig. 4 stellt einen solchen schraubenförmigen Polystyrolfaden dar. Man kann diesen Faden anschließend noch wiederholt um ein mehrfaches seiner Länge dehnen, die Rückfederung verläuft jedoch in der gleichen spiralförmigen Art. Die dem Faden von außen aufgezwungene Struktur bleibt also, nachdem diese genügend fixiert ist, auch nach neu ausgeführten Dehnungen erhalten; ein Ordnen oder Gleiten der Struktur findet nicht mehr statt.

Fig. 4. Polystyrolfaden (Schraubenform).

Die Erscheinung besitzt gewisse Ähnlichkeiten mit in der Technik der Kunstfasererzeugung bekannten Effekten. Auch wenn man die Spinndüse in regelmäßige oder unregelmäßige Bewegung versetzt oder die ganze Fällflüssigkeit pulsieren läßt, erhält man gleichmäßig gewellte Fäden. Oder wenn man beim Streckspinnverfahren die Fällflüssigkeit an geeigneter Stelle ein- oder mehrmals kräftig zur Wirbelbildung veranlaßt, während der noch plastische Faden nur unter geringer Spannung abgezogen wird, erhält man gekräuselte, spiralförmig verdrehte Fäden oder dergleichen[6]). Durch Überstreckung einzelner Fäden in bevorzugter Richtung infolge Einwirkung der kräftig strömenden Fällflüssigkeit werden Gerüststrukturen erhalten, die im Prinzip den hier betrachteten Polystyrolfäden durchaus ähnlich sind.

Zusammenfassung.

1. Plastisch-flüssige Polystyrolfäden zeigen während des Spinnens Doppelbrechung, die hervorgerufen wird durch die Ausrichtung der zunächst isotropen Struktur in die Dehnungsrichtung. Man erhält somit bereits im flüssigen Faden die Strukturvorbildung für den festen Faden.

2. Polystyrolfäden zeigen je nach der Geschwindigkeit, mit der sie gezogen werden, eine verschiedenartige Gerüststruktur des Fadens. Bei schneller gezogenen ist die Ausrichtung der Struktur vollkommener.

3. Durch äußere Faktoren, etwa durch Drehen des Ziehkörpers während des Spinnens um 180°, wird die Fadenstruktur im Sinne dieser Drehung beeinflußt. Auch anschließendes Dehnen solcher schraubenförmigen Polystyrolfäden macht die den Fäden aufgezwungene Struktur nicht mehr rückgängig. Die Erscheinung hat gewisse Ähnlichkeiten mit den beim Streckspinnverfahren benutzten Methoden zur Erzielung gekräuselter oder gewellter Fäden.

[5]) K. Sakurada und H. Erbring, Kolloid-Z. 72, 129 (1935).

[6]) DRP. 651171.

Über Kapillarsysteme, XIX/7.

Die Permeabilität kohärenter und kompakter Materie für gasförmige und gelöste Stoffe. (Mathematischer Teil.)

Von Erich Manegold und Karl Solf. (Eingegangen am 19. August 1937.)
(Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden.)

Die große Zahl der in der Literatur vorliegenden Permeabilitätsmessungen und die fast ebenso mannigfaltige Definition des Permeabilitätsbegriffes veranlaßte uns, für die häufigsten Versuchsausführungen die zugehörigen mathematischen Formulierungen zur Berechnung der Permeabilität bzw. des Permeationskoeffizienten in einer besonderen Mitteilung zusammenzustellen, wobei alle Größen — gemäß der vorhergehenden Systematik — im *cg*s*-System ausgedrückt werden.

Es handelt sich hier jedoch nicht ausschließlich um eine Zusammenstellung schon bekannter Formulierungen, sondern es werden auch einige neue Berechnungsformeln abgeleitet, die für spätere Untersuchungen vielleicht noch von Nutzen sein werden.

Für Versuchsanordnungen, die einen spezielleren Charakter haben, werden die zugehörigen mathematischen Formulierungen im experimentellen Teil an Ort und Stelle kurz beschrieben.

Hinsichtlich der Berechnung der Permeabilität bzw. des Permeationskoeffizienten kann man sagen, daß die Berechnung bzw. die Ableitung der Berechnungsformeln im allgemeinen um so schwieriger ist, je einfacher die Versuchsanordnung gewählt wird, und je komplizierter die Versuchsanordnung, desto einfacher ist in der Regel die Berechnung. Es ist deshalb sehr zu raten, sich vor Ausführung quantitativer Permeationsmessungen mit derjenigen Berechnungsformel vertraut zu machen, die der gewählten Versuchsanordnung entspricht. Wenn dieser — an und für sich selbstverständlichen — Forderung immer gefolgt worden wäre, so wäre zweifellos die Zahl der Literaturzitate kleiner und die der Permeationskoeffizienten größer.

I. Die Berechnung der Permeabilität (δ^*) bzw. des Permeationskoeffizienten ($\delta^* d$) aus Diapermeationsversuchen im homogenen System.

Für die instationäre Permeation im homogenen System gilt — in analoger Weise wie bei der Diffusion — die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -(\delta^* d)\,\Delta c, \qquad (1)$$

worin

$$\Delta c = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

ist.

A. Zylindersymmetrische Diapermeation.

Vollzieht sich die Permeation in der x-Achse eines zylindrisch geformten Mediums von konstanter Querschnittsgröße (z. B. ein SiO_2-Gel innerhalb eines Reagensglases wird mit einer Lösung überschichtet, so daß der gelöste Stoff in das Gel hineinpermeiert), so wird

$$\frac{\partial c}{\partial y} = \frac{\partial c}{\partial z} = 0,$$

und die obige Gleichung vereinfacht sich zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -(\delta^* d)\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Für den stationären Zustand gilt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0.$$

Daraus folgt:

$$-\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0,$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -A$$

$$c_x = -Ax + B.$$

Aus den Randbedingungen $x = 0$, $c = c_e$ und $x = d$, $c = c_a$ ergibt sich schließlich für die Konzentrationsverteilung:

$$c_x = c_e - \frac{(c_e - c_a)\,x}{d}. \qquad (2)$$

Die Stoffmenge S, die in t sec durch den Querschnitt F qcm hindurchwandert, berechnet sich aus:

$$S = (\delta^* d)\,F \int_0^t -\frac{dc}{dx}\,dt$$

$$= (\delta^* d)\,F\,\frac{(c_e - c_a)}{d}\,t \qquad (3)$$

$$= \delta^* \cdot F\,(c_e - c_a) \cdot t.$$

1. Der unär einseitige Verlauf. Unter der Annahme eines quasistationären Zustandes

ist von Manegold[1]) eine allgemeine Formel zur Berechnung der Permeabilität für eine unär einseitige Permeation verdünnter Lösungen (Dialyse) abgeleitet worden.

Die Differentialgleichung lautet:

$$-\frac{dc_e}{dt} = \frac{\delta^* F (c_e - c_a)}{v_e}.$$

Hierin bezeichnen c_e die Konzentration zur Zeit t in der Eintrittskammer; c_a die Konzentration zur Zeit t in der Austrittskammer; v_e das Volumen der Eintrittskammer in ccm.

Zur Zeit $t = 0$ sec gelten folgende Anfangsbedingungen:

$$c_e = c_e^0$$
$$c_a = c_a^0.$$

Während der Permeation bleibt das Volumen der Eintrittskammer (v_e) und das der Austrittskammer (v_a) unverändert.

Unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung:

$$c_e^0 v_e + c_a^0 v_a = c_e v_e + c_a v_a$$

ergibt die Integration der Gleichung:

$$\delta^* = \frac{v_e v_a}{(v_e + v_a) F t\, 0{,}4343} \left[\log (c_e^0 - c_a^0) \left(1 - \frac{v_e}{v_e + v_a}\right) - \log \left(c_e - \frac{c_a^0 v_a + c_e^0 v_e}{v_e + v_a}\right)\right]. \quad (4)$$

Eine Reihe von Spezialfällen[2]) lassen sich daraus ableiten:

1. $c_a^0 = 0$. $\quad \delta^* = \frac{v_e \cdot v_a}{(v_a + v_e) F \cdot t \cdot 0{,}4343} \log \left(\frac{v_a \cdot c_e^0}{c_e (v_a + v_e) - v_e \cdot c_e^0}\right)$.

2. $v_e = v_a$.
3. $v_e = v_a$ und $c_a^0 = 0$.
4. $v_a = 2 v_e$ und $c_a^0 = 0$.
5. $v_a = \infty$ und $c_a^0 = 0$.

Für den letzten Spezialfall lautet die Berechnungsformel:

$$\delta^* = \frac{v_e}{F t\, 0{,}4343} (\log c_e^0 - \log c_e). \quad (5)$$

Will man die Permeabilität aus den Konzentrationsänderungen in der Austrittskammer berechnen, so sind in den Gleichungen nur die Indizes e und a miteinander zu vertauschen. Bei der Untersuchung von Gasen sind für die Konzentrationen c_e und c_a die bei der Versuchstemperatur herrschenden Drucke bzw. die Partialdrucke einzusetzen.

2. Der binär zweiseitige Verlauf. Um die Differentialgleichung für die unäre Permeation eines Gases durch eine sehr feinporöse Wand aufzustellen, geht Stefan[3]) von der binär zweiseitigen Diffusion aus und setzt dann die Geschwindigkeit der Teilchen des einen Gases gleich Null. Er faßt also die Wand als ein ruhendes Gas auf. In analoger Weise behandelt er den Fall der binär zweiseitigen Permeation: Es werden die Gleichungen für die ternär zweiseitige Diffusion aufgestellt und die Geschwindigkeit des dritten Gases gleich Null gesetzt.

Aus diesem Verfahren ergibt sich folgende Eigentümlichkeit: Der Druck eines Gases in den Hohlräumen des Kapillarsystems muß stets als der Partialdruck dieses Gases im Gesamtvolumen des Kapillarsystems betrachtet werden. Wenn also innerhalb desselben der Druck p herrscht, so ist im Gleichgewicht der Druck innerhalb des Kapillarsystems $W \cdot p$, sofern keine Sorptionswirkungen vorhanden sind.

Hansemann[4]) hat diese Theorie dadurch zu prüfen versucht, daß er zwei Kammern durch einen Hahn verband, dessen Durchbohrung mit Gips gefüllt war. Er kommt zu dem Schluß, daß seine Versuche die Stefan'sche Theorie nicht bestätigen, vielmehr sei die Beeinflussung der gegeneinander permeierenden Gase noch größer, als die Theorie es verlangt. Auf Stefan's Voraussetzungen fußend, hat Kirchhoff[5]) dessen Gleichungen für den Fall einer porösen Wand endlicher Dicke weitergeführt. Unter der Annahme, daß die von der Wand getrennten Gaskammern groß gegen das Wandvolumen sind — um die schnelle Einstellung einer quasistationären Permeation zu ermöglichen — führen seine Rechnungen auf eine Differentialgleichung, die nicht allgemein integrierbar ist, aus der sich aber durch numerische und graphische Methoden die Permeabilitätskoeffizienten berechnen lassen.

[1]) E. Manegold, Kolloid-Z. **49**, 372 (1929). „Dialyse, Diffusion und Membranstruktur." — E. Manegold u. Stüber, Kolloid-Z. **63**, 316 (1933). „Zur Dynamik der Plasmolyse." — Vgl. auch E. Manegold und K. Solf, Kolloid-Z. **59**, 179 (1932). „Die Dynamik osmotischer Zellen."

[2]) Vgl. E. Manegold und K. Viets, Kolloid-Z. **56**, 7 (1931). „Das dialytische Verhalten kanalartiger Kapillarsysteme."

[3]) Stefan, Ber. d. Wien. Akad. Wiss. **63** (2. Abt.), 63 (1871).

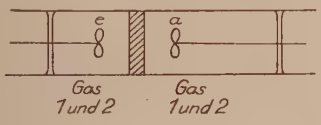
[4]) G. Hansemann, Ann. Physik, N. F. **21**, 545 (1884). „Über die Diffusion von Gasen durch eine poröse Wand."

[5]) G. Kirchhoff, Ann. Physik, N. F. **21**, 563 (1884). „Zur Theorie der Diffusion von Gasen durch eine poröse Wand."

Um den Umfang der theoretischen Erörterungen nicht zu groß werden zu lassen, beschränken wir uns nur auf die Angabe des charakteristischen Gedankenganges bei der Aufstellung der Stefan'schen Theorie und verweisen im übrigen auf die Originalarbeiten.

Den von uns aufgestellten mathematischen Formulierungen zur Ableitung einer allgemeinen Gleichung für die binär zweiseitige Permeation liegen folgende Versuchsbedingungen zugrunde.

Ein starres Kapillarsystem von der Dicke d cm und der Fläche F qcm trennt als Diaphragma zwei Gasbehälter (e und a), die nach außen mit zwei frei verschiebbaren Lamellen verschlossen sind. Durch jede Lamelle ragt ein Rührer in den Behälter hinein, der alle lokalen Konzentrationsunterschiede in ihm ausgleichen soll. Die Lamellen sind für Gase undurchlässig.



(NB. Statt des starren Diaphragmas und den beiden verschiebbaren Lamellen können wir auch als Diaphragma eine in einem Zylinderrohr verschiebbare gasdurchlässige Lamelle und starre Gasbehälter verwenden, ohne daß sich dadurch die mathematischen Formulierungen — wenn man von der Berücksichtigung des Verteilungskoeffizienten im heterogenen System [vgl. Abschnitt III] absieht — ändern.)

Die Gasbehälter sind mit zwei gleichtemperierten Gassorten (Gas 1 und Gas 2) von beliebigem Mischverhältnis gefüllt, aber die Summe der Partialdrucke ist in jedem Behälter und für jeden beliebigen Permeationszustand gleich groß. Die Summe der in den beiden Behältern vorhandenen Gasvolumina ist also ebenfalls konstant.

Diese Voraussetzungen lassen sich folgendermaßen formulieren:

$$p = (p_e)_1 + (p_e)_2 = \text{Summe der Partialdrucke in dem Behälter } e. \qquad (6\,a)$$
$$p = (p_a)_1 + (p_a)_2 = \text{Summe der Partialdrucke in dem Behälter } a.$$

$$v_0 = (v_e)_1 + (v_e)_2 + (v_a)_1 + (v_a)_2 = \text{Summe der Partialvolumina in den beiden Behältern } e \text{ und } a \qquad (6\,b)$$
$$= v_e + v_a = \text{Summe der Gasvolumina in den Behältern } e \text{ und } a.$$

Den Anfangszustand kennzeichnen wir durch die Gleichungen:

$$v_0 = \underbrace{(v_e^0)_1 + (v_e^0)_2}_{v_e^0} + \underbrace{(v_a^0)_1 + (v_a^0)_2}_{v_a^0} \qquad (7)$$

Die Partialdrucke der beiden Gassorten sind dann ohne weiteres gegeben durch die Beziehungen:

$$(p_e)_1 = \frac{p\,(v_e)_1}{(v_e)_1 + (v_e)_2} \quad \text{für den Behälter } e. \qquad (8)$$

$$(p_e)_2 = \frac{p\,(v_e)_2}{(v_e)_1 + (v_e)_2} \quad \text{für den Behälter } e.$$

$$(p_a)_1 = \frac{p\,(v_a)_1}{(v_a)_1 + (v_a)_2} \quad \text{für den Behälter } a.$$

$$(p_a)_2 = \frac{p\,(v_a)_2}{(v_a)_1 + (v_a)_2} \quad \text{für den Behälter } a.$$

Wenn nun die Gassorte 1 von dem Behälter e in den Behälter a und gleichzeitig die Gassorte 2 aus dem Behälter a in den Behälter e permeiert, so können wir den Verlauf der zweiseitigen Permeation grundsätzlich von vier verschiedenen Standpunkten aus messend verfolgen:

Standpunkt 1: Wir messen die Abnahme des Partialvolumens $(v_e)_1$ der Gassorte 1 in dem Behälter e.

Standpunkt 2. Wir messen die Zunahme des Partialvolumens $(v_a)_1$ der Gassorte 1 in dem Behälter a.

Standpunkt 3. Wir messen die Zunahme des Partialvolumens $(v_e)_2$ der Gassorte 2 in dem Behälter e.

Standpunkt 4. Wir messen die Abnahme des Partialvolumens $(v_a)_2$ der Gassorte 2 in dem Behälter a.

Spielen sich diese Volumänderungen quasistationär ab — was um so eher der Fall ist, je kleiner die Dicke des Kapillarsystems und je größer das Volumen der Behälter gewählt wird —, so gelten für den zeitlichen Verlauf der vier obigen Volumänderungen folgende Elementargesetze:

$$-d\,(S_e)_1 = \delta_1^* F\,[(p_e)_1 - (p_a)_1]\,dt. \qquad (9\,a)$$

$$d\,(S_e)_2 = \delta_2^* F\,[(p_e)_2 - (p_a)_2]\,dt. \qquad (9\,b)$$

$$d\,(S_a)_1 = \delta_1^* F\,[(p_a)_1 - (p_e)_1]\,dt. \qquad (9\,c)$$

$$-d\,(S_a)_2 = \delta_2^* F\,[(p_a)_2 - (p_e)_2]\,dt. \qquad (9\,d)$$

Da die Änderung der Gasvolummenge dS identisch ist mit der Änderung des Volumens beim konstanten Druck p, also $dS = pdv$, so ergibt sich durch Kombination von Gl. (8) und (9):

$$-\frac{d\,(v_e)_1}{dt} = \frac{\delta_1^* F\,[(v_e)_1\,(v_a)_2 - (v_a)_1\,(v_e)_2]}{[(v_e)_1 + (v_e)_2]\,[(v_a)_1 + (v_a)_2]}. \qquad (10\,a)$$

$$\frac{d(v_e)_2}{dt} = \frac{\delta_2^* F[(v_e)_1(v_a)_2 - (v_a)_1(v_e)^2]}{[(v_e)_1 + (v_e)_2]\,[(v_a)_1 + (v_a)_2]}. \quad (10\,b)$$

$$\frac{d(v_a)_1}{dt} = \frac{\delta_1^* F[(v_e)_1(v_a)_2 - (v_a)_1(v_e)_2]}{[(v_e)_1 + (v_e)_2]\,[(v_a)_1 + (v_a)_2]}. \quad (10\,c)$$

$$-\frac{d(v_a)_2}{dt} = \frac{\delta_2^* F[(v_e)_1(v_a)_2 - (v_a)_1(v_e)_2]}{[(v_e)_1 + (v_e)_2]\,[(v_a)_1 + (v_a)_2]}. \quad (10\,d)$$

Die Division der Gleichungen (10a) und (10b) bzw. (10c) und (10d) liefert:

$$-\frac{d(v_e)_1}{d(v_e)_2} = \frac{\delta_1^*}{\delta_2^*}. \quad (11\,a)$$

$$-\frac{d(v_a)_1}{d(v_a)_2} = \frac{\delta_1^*}{\delta_2^*}. \quad (11\,b)$$

Die Quotienten der beiden Permeabilitäten haben wir schon in der vorhergehenden Mitteilung als die Austauschzahl γ gekennzeichnet.

Berücksichtigt man die zur Zeit $t = 0$ vorhandenen anfänglichen Partialvolumina, so ergibt die Integration der Gleichungen (11a) und (11b):

$$\gamma = \frac{(v_e^0)_1 - (v_e)_1}{(v_e)_2 - (v_e^0)_2}. \quad (12\,a)$$

$$= \frac{(v_a)_1 - (v_a^0)_1}{(v_a^0)_2 - (v_a)_2}. \quad (12\,b)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (6b) und (7) findet man schließlich

$$(v_e)_1 = \frac{(v_e^0)_1 + \gamma(v_e^0)_2 - \gamma(v_e)}{1-\gamma}. \quad (13)$$

Wir wollen nun vom Standpunkt 1 aus den Verlauf der zweiseitigen Permeation verfolgen. Die zugehörige Differentialgleichung haben wir schon unter (10a) hingeschrieben.

Die unbekannten Partialvolumina $(v_e)_2$, $(v_a)_1$ und $(v_a)_2$ können wir mit Hilfe der obigen Gleichungen durch $(v_e)_1$ ausdrücken und in Gleichung (10a) einsetzen.

Die Integration liefert die gesuchte allgemeine Gleichung für die zweiseitige binäre Permeation von Gasen:

$$\delta_1^* = \frac{(1-\gamma)}{\gamma F t}\left[A\gamma\frac{[(v_e)-(v_e^0)_1-(v_e^0)_2]}{1-\gamma} - B\frac{[(v_e^0)_1^2(1-\gamma)^2 - \{(v_e^0)_1 + \gamma(v_e^0)_2 - \gamma v_e\}^2]}{(1-\gamma)^2} + \frac{C}{0{,}4343}\log\frac{D-(1-\gamma)E(v_e^0)_1}{D-E[(v_e^0)_1+\gamma(v_e^0)_2-\gamma v_e]}\right]. \quad (14)$$

Das Partialvolumen $(v_e)_1$ ist nach Gleichung (13) durch das Behältervolumen v_e ausgedrückt. Die Konstanten A, B, C, D und E sind zur Abkürzung für folgende Ausdrücke eingeführt:

$$A = \frac{[\gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1][\gamma(v_a^0)_2 + (v_a^0)_1 + \gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1] - [\gamma(v_a^0)_2 + (v_a^0)_1]\gamma v_0}{[\gamma(v_a^0)_2 + (v_a^0)_1 + \gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1]^2}.$$

$$B = \frac{(1-\gamma)}{2[\gamma(v_a^0)_2 + (v_a^0)_1 + \gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1]}.$$

$$C = \frac{[\gamma(v_a^0)_2 + (v_a^0)_1][\gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1]\gamma^2 v_0^2}{[\gamma(v_a^0)_2 + (v_a^0)_1 + \gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1]^3(1-\gamma)}.$$

$$D = [\gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1][\gamma(v_a^0)_2 + (v_a^0)_1 + \gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1 - \gamma v_0].$$

$$E = [\gamma(v_a^0)_2 + (v_a^0)_1 + \gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1].$$

Die verschiedenen Spezialfälle in der Ausführungsform der Permeation lassen sich aus dieser allgemeinen Gleichung bequem ableiten. Insbesondere erhält man für die Bedingungen:

$$(v_a^0)_1 = 0, \text{ und } v_0 = \infty$$

die schon von Bunsen[6]) für diesen Spezialfall abgeleitete Beziehung:

$$\delta_1^* = \frac{1}{F \cdot t}\left[(v_e^0)_1 + (v_e^0)_2 - v_e + \frac{\gamma(v_e^0)_2 + (v_e^0)_1}{0{,}4343\,\gamma}\log\frac{(1-\gamma)(v_e^0)_1}{(v_e^0)_1 + \gamma(v_e^0)_2 - \gamma v_e}\right]. \quad (15)$$

In ähnlicher Weise lassen sich auch die drei übrigen Differentialgleichungen (10b), (10c) und (10d) integrieren. Es erübrigt sich aber, diese Lösungen ausführlich anzugeben, da sie sich durch einfaches Vertauschen der Indizes aus der obigen Gleichung ableiten lassen.

Standpunkt 2: Will man δ_1^* aus den Änderungen des Behältervolumens (v_a) berechnen, so ergibt sich die anzuwendende Gleichung aus der Gleichung (14), wenn man die Indizes e und a vertauscht.

Standpunkt 3: Will man δ_2^* aus den Änderungen des Behältervolumens (v_e) berechnen, so findet man die zugehörige Gleichung, wenn man in Gleichung (14) die Zahlenindizes miteinander vertauscht. Es ist also auch γ durch $1/\gamma$ zu ersetzen.

Standpunkt 4: Soll δ_2^* aus den Änderungen des Behältervolumens v_a berechnet werden, so erhält man die anzuwendende Gleichung aus Gleichung (14), indem man nicht nur die Zahlenindizes miteinander vertauscht, sondern auch die Indizes e und a. Auch hier ist natürlich γ durch $1/\gamma$ zu ersetzen.

Die Austauschzahl γ kann entweder experimentell nach Gleichung (12) ermittelt oder durch

[6]) R. Bunsen, Gasometrische Methoden (Braunschweig 1877), 267.

die Austauschzahl bei freier Diffusion ersetzt werden. Das letztere ist nur dann möglich, wenn man annehmen kann, daß die diffundierenden Moleküle im Kapillarsystem keine Behinderung erleiden.

B. Kugelsymmetrische unäre Diapermeation.

1. Findet die Permeation von einem Punkt innerhalb eines offenen Mediums aus statt, und breitet sich der permeierende Stoff kugelsymmetrisch in diesem Medium aus, so können wir die Koordinaten x, y, z durch den Kugelradius r ausdrücken:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

Es ist

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}, \text{ und } \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial c}{\partial r}\frac{\partial^2 r}{\partial x^2}.$$

Da

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{2x}{2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}, = \frac{x}{r}$$

und

$$\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} = \frac{\partial\left(\frac{x}{r}\right)}{\partial x}, = \frac{r - x\frac{\partial r}{\partial x}}{r^2}, = \frac{r^2 - x^2}{r^3},$$

so erhält man schließlich:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}\frac{x^2}{r^2} + \frac{\partial c}{\partial r}\frac{(r^2 - x^2)}{r^3}.$$

Entsprechende Gleichungen gelten für

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \text{ und } \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}.$$

Somit ist

$$\Delta c = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2 \cdot \partial c}{r \cdot \partial r}.$$

Die Permeationsgleichung für den kugelsymmetrischen Fall lautet demnach:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (\delta^* d)\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right). \qquad (16)$$

Wir werden uns zwar später fast ausschließlich mit zylindersymmetrischen Permeationen zu befassen haben, aber die kugelsymmetrischen Vorgänge erscheinen uns doch so wichtig, daß wir an dieser Stelle auf den stationären Zustand etwas näher eingehen wollen.

2. Für den stationären Zustand wird wieder $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ und aus der allgemeinen Permeationsgleichung folgt dann:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)}{\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)} = -\frac{2\partial r}{r}.$$

Die Integration liefert:

$$\ln\frac{\partial c}{\partial r} = -2\ln r + \ln A$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = A r^{-2}$$

$$c_r = -\frac{A}{r} + B. \qquad (17)$$

(Bei der Aufstellung der Randbedingungen bleibt der Wert $r = 0$ ausgeschlossen.)

Das ist die allgemeine Formel für die Konzentrationsverteilung bei stationärer kugelsymmetrischer Permeation.

Wir wollen nun verschiedene Spezialfälle für kugelsymmetrische Permeationen diskutieren und sie später mit der entsprechenden zylindersymmetrischen Permeation vergleichen.

Wir betrachten ein konisch oder trichterartig geformtes Medium (Kegelstumpf), dessen Mantelfläche als undurchdringlich anzusehen ist, dessen Schnittflächen sphärisch geformt sind und einem gemeinsamen Kugelmittelpunkt angehören.

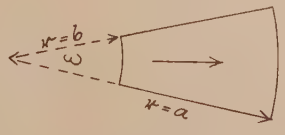
Die Kugelfläche der kleinen Öffnung besitzt stets den Kugelradius $r = b$ cm und die Kugelfläche der großen Öffnung den Radius $r = a$ cm.

Bezeichnen wir den räumlichen Winkel mit ω, so ist die Größe der Kugelfläche stets bestimmt durch den Ausdruck:

$$F = \omega \cdot r^2 \text{ qcm}.$$

a) Erster Spezialfall: Die Randbedingungen lauten:

$$r = b. \; c_r = c_e.$$
$$= a. \; c_r = c_a.$$



Setzt man diese Werte in die allgemeine Formel ein, so ergibt sich folgende Spezialgleichung für die Konzentrationsverteilung:

$$c_r = \frac{1}{(b-a)}\left[(c_e - c_a)\,a\left(1 - \frac{b}{r}\right) + c_e(b-a)\right]. \qquad (18\,a)$$

Für $b = 1$ cm und $c_a = 0$ erhält man daraus:

$$c_r = \frac{c_e}{a-1}\left(\frac{a}{r} - 1\right).$$

Die Konzentrationsverteilung ist also unabhängig von der Größe des räumlichen Winkels ω.

Die Substanzmenge S_K — der Index K bezieht sich hier auf kugelsymmetrische und der Index Z auf zylindersymmetrische Permeation —

die in t sec durch die zur Permeationsrichtung senkrecht stehende Fläche hindurchtritt, beträgt:

$$S_K = (\delta^* d) \int_0^t F \left(-\frac{\delta c}{\delta r}\right) dt \quad \text{oder}$$

$$= (\delta^* d) \int \omega r^2 \frac{a\,(c_e - c_a)\cdot b}{(a-b)\,r^2}\, dt$$

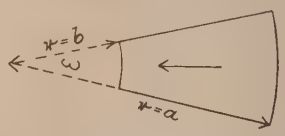
$$= (\delta^* d)\,\omega \frac{(c_e - c_a)\,a\,b}{(a-b)} \cdot t. \qquad (18\,b)$$

Für $b = 1$ und $c_a = 0$ resultiert:

$$S_K = \frac{(\delta^* \cdot d)\,\omega \cdot c_e \cdot a \cdot t}{(a-1)}.$$

b) Zweiter Spezialfall. Findet die Permeation in entgegengesetzter Richtung statt — also von der großen zur kleinen Öffnung —, so gelten die Randbedingungen:

$$r = a, \quad c_r = c_e$$
$$= b, \quad = c_a.$$



Die Konzentrationsverteilung berechnet sich in analoger Weise wie vorher nach der Gleichung:

$$c_r = \frac{1}{a-b}\left[a\,(c_e - c_a)\left(1 - \frac{b}{r}\right) + c_a\,(a-b)\right]. \qquad (19\,a)$$

Für $b = 1$ und $c_a = 0$ resultiert:

$$c_r = \frac{a}{a-1}\, c_e \left(1 - \frac{1}{r}\right).$$

Für die Stoffmenge erhält man:

$$S_K = (\delta^* d) \int_0^t \omega r^2 \left(\frac{\delta c}{\delta r}\right) dt$$

oder

$$S_K = (\delta^* d)\,\omega \frac{(c_e - c_a)\,a\,b\,t}{a-b}. \qquad (19\,b)$$

Die Stoffmenge ist unter gleichen Bedingungen demnach unabhängig von der Permeationsrichtung (vgl. Spezialfall 1).

c) Dritter Spezialfall. Erweitert sich der von sphärischen Flächen begrenzte Kegelstumpf zu einer Halb- bzw. Vollkugel, so ändern sich die vorher abgeleiteten Formeln für die Konzentrationsverteilung nicht, da die Größe des Raumwinkels nicht in diese Gleichungen eingeht.

Zur Berechnung der Stoffmenge ist nur der zugehörige Raumwinkel einzusetzen für die Halbkugel $\omega = 2\pi$, kleinster Kugelradius $= b$, größter Radius $= a$ cm; für die Vollkugel $\omega = 4\pi$, kleinster Kugelradius $= b$, größter Radius $= a$ cm.

Drückt man den räumlichen Winkel ω durch den halben Öffnungswinkel φ aus, so lautet die bekannte Umrechnungsgleichung:

$$\omega = 2\pi\,(1 - \cos\varphi).$$

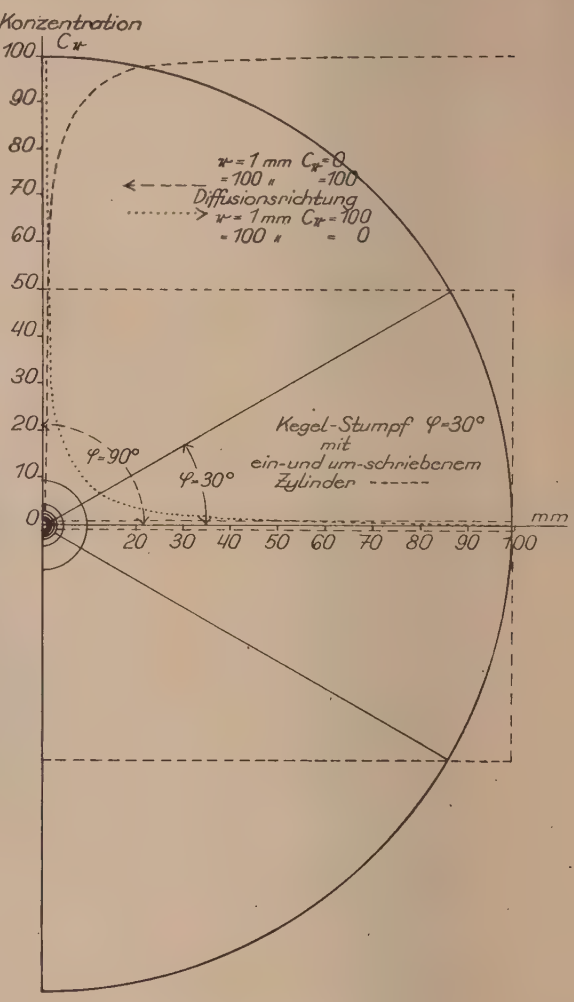


Fig. 1

In der Fig. 1 ist die Konzentrationsverteilung für die Randbedingungen:

$b = 0{,}1$ cm, $c_r = 0$
$a = 10{,}0$ cm $= 100$ (gestrichelte Kurve)

und $b = 0{,}1$ cm, $c_r = 100$
$a = 10{,}0$ cm, $= 0$ (punktierte Kurve)

eingezeichnet. Die konzentrischen Halbkreise veranschaulichen die Konzentrationsverteilung bei der Permeation durch eine Halbkugel, und zwar herrscht zwischen zwei benachbarten Halbkreisen stets die gleiche Konzentrationsdifferenz von 10 Proz. der gesamten Differenz $(c_e - c_a)$. Man erkennt daraus deutlich, daß der größte Teil der gesamten Konzentrationsdifferenz unmittelbar vor der kleinen Öffnung liegt. Auf einer kurzen

Strecke herrscht hier ein außerordentlich hohes Konzentrationsgefälle, weil ja durch jede konzentrische Halbkugelfläche im stationären Zustand die gleiche Stoffmenge hindurchwandern muß. In gewisser Beziehung wirkt also die kleine Öffnung eines beliebigen Kegelstumpfes wie eine gleich große Fläche einer dünnen Membran, die zwei zylindrische Diffusionskammern gleichen Querschnittes trennt, in denen dauernd die Konzentrationen c_e bzw. c_a aufrecht erhalten werden.

Diese Wirkung der divergenten und konvergenten Permeation ist natürlich um so größer, je kleiner die Öffnung und je größer der räumliche Winkel gewählt wird. Wir werden später sehen, daß die divergente und konvergente Permeation in der Natur eine große Rolle spielt und daß hier die Welt der kleinen Dimensionen gerade wegen ihrer kleinen Größe eine besondere Chance vor den großen Dimensionen besitzt.

3. Um nun die Permeation durch ein konisch geformtes Medium mit der Permeation durch ein zylindrisch geformtes Medium vergleichen zu können, müssen wir die beiden Formen auf denselben Öffnungswinkel beziehen. Wir erhalten dann für die Größe der sphärischen Fläche an der kleinen Öffnung $F_K = b^2 2\pi\ (1-\cos\varphi)$ und an der großen Öffnung $= a^2 2\pi\ (1-\cos\varphi)$.

Der zugehörige ein- bzw. umbeschriebene Zylinder hat entweder die Querschnittsgröße $F_Z = b^2\,\pi \sin^2\varphi$ oder $= a^2\,\pi \sin^2\varphi$.

Für kleine Öffnungswinkel sind diese Flächen nahezu gleich groß; denn aus

$$\begin{aligned}\sin^2\varphi &= 1-\cos^2\varphi \quad \text{folgt:}\\ &= (1+\cos\varphi)(1-\cos\varphi)\\ &\sim 2\,(1-\cos\varphi).\end{aligned}$$

Wird $\varphi = \pi/2$, so ist $F_Z = F_K/2$.

Berechnen wir nun die Stoffmenge, die unter denselben Randbedingungen wie bei dem Kugelstumpf durch das zylindrische Rohr hindurchwandert, so erhält man aus der allgemeinen Gleichung für die zylindersymmetrische Konzentrationsverteilung:

Randbedingung: $x = b,\ c_x = c_e$
$= a,\ \ = c_a.$

$$Sz = (\delta^* d)\,\pi \sin^2\varphi \frac{(c_e - c_a)\,b^2 t}{a-b} \qquad (20\,a)$$

und für kugelsymmetrische Permeation:

$$S_K = (\delta^* d)\,2\pi\,(1-\cos\varphi)\frac{(c_e - c_a)\,a\,b\,t}{a-b}. \qquad (20\,b)$$

Wenn man bei kleinen φ-Werten $\sin^2\varphi = 2(1-\cos\varphi)$ setzen darf, so zeigt sich, daß unter gleichen Bedingungen die durch den Konus gewanderte Stoffmenge das a/bfache der durch den Zylinder gewanderten beträgt:

$$S_K = \frac{a\,Sz}{b}. \qquad (21)$$

Vergleicht man die Permeation in der Richtung: „von der großen zur kleinen Öffnung" mit der Permeation durch den umschriebenen Zylinder, so lauten die Randbedingungen:

$$\begin{aligned}x &= a,\ c_x = c_e\\ &= b\ \ \ = c_a.\end{aligned}$$

Die permeierten Stoffmengen berechnen sich aus:

$$Sz^* = (\delta^* d)\,\pi \sin^2\varphi \frac{(c_e - c_a)\,a^2 t}{a-b} \qquad (22\,a)$$

für zylindersymmetrische Permeation,

$$S_K = (\delta^* d)\,2\pi\,(1-\cos\varphi)\frac{(c_e - c_a)\,a\,b\,t}{a-b} \qquad (22\,b)$$

für kugelsymmetrische Permeation.

Setzt man wieder $\sin^2\varphi = 2(1-\cos\varphi)$, so beträgt die durch den Kegelstumpf permeierte Stoffmenge das b/afache der durch den umbeschriebenen Zylinder gewanderten Menge:

$$S_K = \frac{b\,Sz^*}{a}. \qquad (23)$$

Vergleicht man dieses Resultat mit dem obigen, so zeigt sich, daß im stationären Zustand die durch den Kegelstumpf permeierte Menge das geometrische Mittel aus den Stoffmengen darstellt, die durch den ein- bzw. umbeschriebenen Zylinder unter gleichen äußeren Bedingungen hindurchtreten.

$$S_K = \sqrt{Sz\,Sz^*}. \qquad (24)$$

In der Fig. 1 sind diese Verhältnisse an einem Kegelstumpf vom halben Öffnungswinkel $\varphi = 30^0$ dargestellt. Die Randbedingungen sind dieselben wie für die Halbkugel. Der ein- und umbeschriebene Zylinder sind gestrichelt eingezeichnet.

Exakte Studien über die Diffusion bzw. Permeation durch konisch geformte Medien sind sehr selten, obschon auf ihre Bedeutung für die Assimilation der Pflanzen und die Stoffwechselvorgänge der Mikroorganismen von verschiedenen Forschern schon hingewiesen wurde. Vielleicht beruhte dieser Mangel bislang auf der wenig übersichtlichen Darstellung der dazu notwendigen mathematischen Formulierungen.

4. Als Anwendungsbeispiel wollen wir hier die Untersuchungen von Slator und Sand[7]) über den Einfluß der Diffusion bei der Vergärung des Zuckers durch Hefezellen einschieben.

[7]) A. Slator und H. J. S. Sand, J. chem. Soc. London **97**, 922 (1910). „The role of diffusion in Fermentation by Yeast-Cells."

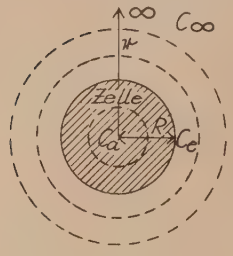
Sie setzen für die Zellen eine Kugelform voraus, deren Radius R cm beträgt. Jede Hefezelle möge im stationären Zustand a g Zucker pro sec vergären.

Durch konzentrische Kugelschalen vom Radius r diffundiert im stationären Zustand die Menge:

$$a = 4\pi r^2 k^* \frac{dc}{dr}.$$

Integriert man diese Gleichung unter den Randbedingungen:

$$r = \infty, \; c = c_\infty$$
$$r = R, \quad = c_e,$$



so resultiert:

$$c_\infty - c_e = \frac{a}{4\pi R k^*} \text{ g/ccm}.$$

Dieser Ausdruck stellt die maximale Konzentrationsdifferenz zwischen der Lösung und der Zelloberfläche dar, wenn die Lösung nicht durchrührt wird.

Setzt man nun weiter voraus, daß das vergärende Enzym in der Zelle gleichmäßig verteilt ist, so gilt für jede konzentrische Kugelschale im Innern der Zelle:

$$dS = \frac{a \cdot 4r^2\pi \cdot dr}{4/3\, R^3 \pi}.$$

S bezeichnet die Zuckermenge in Gramm, die in 1 sec durch die Oberfläche jeder Kugelschale hindurchwandert:

$$S = 4 \cdot r^2 \pi \cdot k^* \frac{dc}{dr},$$

$$dS = \left(8r\pi \cdot k^* \frac{dc}{dr} + 4r^2 \cdot \pi k^* \cdot \frac{d^2c}{dr^2}\right) \cdot dr.$$

Die Substitution liefert:

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dc}{dr} = \frac{a}{4/3\, R^3 \pi k^*}.$$

Die unter den Randbedingungen $r = R, c = c_e$
$r = r, \; c = c_r$
ausgeführte Integration führt zu der Lösung:

$$c_e - c_r = \frac{a}{4/3\, R^3 \pi k^*} (R^2 - r^2)/6.$$

Für $r = 0$, $c = c_a$ resultiert:

$$c_e - c_a = \frac{a}{k^* 8\pi R}.$$

Die maximale Konzentrationsdifferenz $c_\infty - c_a$ zwischen der Lösung und dem Zellinnern beträgt demnach:

$$c_\infty - c_a = \frac{3a}{k^* 8\pi R}.$$

Sie ist also dreimal größer als die maximale Konzentrationsdifferenz zwischen der Lösung und der Zelloberfläche bei fehlender Rührung.

Wird die Lösung durchrührt, so kann man für c_e die Konzentration c_∞ einführen. Zwei Drittel der früheren Konzentrationsdifferenz können also durch Rühren beseitigt werden. Wird $c_a = 0$, so resultiert für a ein Maximalwert.

Die Verfasser geben folgende Versuchsbedingungen an (vgl. Transact. **89**, 128, 1906):
Versuchstemperatur: 30°;
Dextrosekonzentration: $c_\infty = 5 \cdot 10^{-2}$ g/ccm;
Hefekonzentration: 1 g/100 ccm;
Radius der Hefezelle: $R = 4 \cdot 10^{-4}$ cm; geschätzter „Diffusionskoeffizient": $k^* = 7 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec.

Zahl d. Hefezell. in 60 ccm	Vergor. Dextrose in g/sec	a
$2{,}10 \cdot 10^9$	$6{,}2 \cdot 10^{-5}$	$3{,}0 \cdot 10^{-14}$
1,91	6,2	3,2
1,79	5,0	2,8
2,07	6,0	3,0

Für die maximale Konzentrationsdifferenz zwischen der Zelloberfläche und dem Zellinnern ergibt sich demnach:

$$c_e - c_a = 4{,}3 \cdot 10^{-7} \text{ g/ccm}$$

und für die maximale Konzentrationsdifferenz zwischen der Lösung und dem Zellinnern:

$$c_\infty - c_a = 12{,}9 \cdot 10^{-7} \text{ g/ccm}.$$

Setzt man $c_a = 0$, so beträgt die Zuckermenge, die in 1 sec von 1 Hefezelle vergoren wird, bei maximaler Rührung: $a_{max} = 3{,}5 \cdot 10^{-9}$ g/sec, bei minimaler Rührung: $a_{min} = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$ g/sec.

Eine Hefe, die diese Aktivität zeigt, ist bei maximaler Rührung 120000 mal aktiver als Brauereihefe.

Je größer die Zelle ist, desto geringer ist die gärungsunterstützende Wirkung der „Diffusion".

Eine Zelle vom Radius $R = 0{,}14$ cm würde — unter sonst gleichen Bedingungen — dieselbe Aktivität besitzen wie die Brauereihefe (maximale Rührung), bei minimaler Rührung beträgt der entsprechende Zellradius 0,08 cm.

H. T. Brown[8]) führt aus, daß ihn das Studium der photosynthetischen Prozesse in den grünen Pflanzenteilen zum Studium der Diffusion durch konische Öffnungen angeregt hätte:

„Es machte große Schwierigkeiten, eine Erklärung für die hohe Assimilationsgeschwindigkeit der CO_2 — gemessen an dem Zuwachs der Kohlehydrate — zu finden. Wenn nämlich ein Blatt aktiv assimiliert, so kann es aus der Atmosphäre mehr als halb so schnell die CO_2 aufnehmen als eine gleich große Fläche konzentrierter NaOH, die von einem Luftstrom mit konstanter Geschwindigkeit und dem gleichen CO_2-

[8]) Horace T. Brown, J. chem. Soc. London **113**, 559 (1918). „The Principles of Diffusion, their Analogies and Applications." Vgl. Brown und Escombe, Phil. Trans., Ser. B **193**, 241 (1900).

Gehalt bestrichen wird. Diese Tatsache ist um so erstaunlicher, als nicht die gesamte Blattoberfläche für die CO_2-Assimilation wirksam ist, sondern der gesamte Gaswechsel vollzieht sich durch kleine Öffnungen in der Cutikel, die nur 1—3 Proz. der gesamten Blattoberfläche ausmachen. Daraus folgt, daß diese kleinen Öffnungen die CO_2 mit einer 50mal größeren Geschwindigkeit aufnehmen müssen, als es ähnlich dimensionierte Öffnungen tun, die völlig mit einem Alkalihydroxyd gefüllt sind, dessen Oberfläche dauernd erneuert wird."

„Das Leben der Mikroorganismen, die sich nicht bewegen können und wo das Medium sich ebenfalls wenig bewegt, muß von Diffusionsvorgängen stark abhängig sein (Zufuhr von Nahrungsmitteln, Entfernung von Stoffwechselprodukten). Die Kleinheit ihrer Dimension bedingt stark konvergente und divergente Diffusionsströme, so daß dieser Organismus in einem Medium von viel kleinerer Konzentration leben kann als eine Zelle von viel größeren Dimensionen: das ist die Chance der kleinen Dimension."

Der Verfasser diskutiert ferner die Reaktionsgeschwindigkeit pyrophorer Substanzen, die Staubexplosionen, die Möglichkeit, daß sich Kleinlebewesen infolge lokaler Permeabilitätsunterschiede ihrer Umhüllung im Diffusionsstrom ausrichten können (Chemotaxis) und die Wirksamkeit kolloiddisperser Katalysatoren.

Außerdem wird auf die Analogien hingewiesen, die zwischen einem elektrischen Feld und einem Diffusionsfeld bestehen (vgl. auch Stefan). Als experimentelle Stützen werden hierfür die Liesegangschen Figuren bei den Reaktionen in Gallerten angeführt, u. a.

Man könnte hier auch noch die bekannte Erscheinung erwähnen, daß oft eine mit einem Gas übersättigte Flüssigkeit nur an einem einzigen Punkt der Gefäßwand ihren Gasgehalt unter lebhafter Entwicklung kleiner Gasblasen vermindert. Vielleicht befindet sich an einem derartigen Punkte ein winziges, schwer benetzbares Staubteilchen, an dessen Oberfläche das Gas sich leichter abscheiden kann als an den übrigen Teilen der Gefäßwand. Die starke Konvergenz des Diffusionsstromes ist mit einem hohen Konzentrationsgefälle des gelösten Gases in unmittelbarer Nähe des Staubteilchens verbunden, so daß die erstaunlich große Entwicklungsgeschwindigkeit der Gasblasen hierdurch eine plausible Erklärung finden kann.

II. Die Berechnung des Permeationskoeffizienten ($\delta^* d$) aus In- bzw. Expermeationsversuchen im homogenen System.

Wir behandeln hier nur die zylindersymmetrischen instationären Permeationen, für welche die eingangs erwähnte Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = (\delta^* d)\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

allgemeine Gültigkeit besitzen möge.

Bei der Integration dieser Gleichung sind zwei Methoden zu unterscheiden:

Die eine ist auf Versuchsanordnungen anwendbar, bei der die Randbedingungen (für die Versuchszeit oder für die Ausdehnung des Permeationsmediums) im Unendlichen liegen, die andere gilt für Versuchsanordnungen mit Randbedingungen im Endlichen.

(NB. Der Begriff der Permeabilität δ^* ist bei diesen instationären Vorgängen, die sich oft in Medien unendlicher Dicke abspielen, offenbar nur dann sinnvoll anzuwenden, wenn wir die Permeabilität auf die Dicke von 1 cm beziehen, d. h. wenn wir mit dem Permeabilitätskoeffizienten ($\delta^* d$) rechnen.)

Die erste Lösung lautet:

$$c_{xt} = A\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\omega=0}^{\omega=\frac{x}{2\sqrt{(\delta^* d)\,t}}} e^{-\omega^2} d\omega + B. \qquad (25)$$

Die zweite Lösung lautet:

$$c_{xt} = A_0 + \sum_{m=1}^{m=\infty} m\, e^{-\alpha^2(\delta^* d)t} \cdot (A_m \cos \alpha x + B_m \sin \alpha x). \qquad (26)$$

Die Konstanten A und B in diesen beiden allgemeinen Gleichungen gewinnen erst nach Berücksichtigung der Randbedingungen ihren Inhalt. Da die Randbedingungen aber mit der gewählten Versuchsausführung variieren, so müssen diese Konstanten für jede Versuchsausführung ermittelt werden, bevor man mit der Ausführung quantitativer Versuche beginnt. Denn es kann sonst der Fall eintreten, daß man nach Ausführung der Messungen die Feststellung macht, daß für die gewählte Versuchsanordnung eine Berechnung des Permeationskoeffizienten wenn nicht unmöglich, so doch mit den allergrößten Schwierigkeiten verbunden ist, die gar nicht aufgetreten wären, wenn diese mathematischen Verwicklungen rechtzeitig erkannt und die Versuchsanordnung — vielleicht nur durch eine geringfügige Änderung — in eine mathematisch leicht erfaßbare umgewandelt worden wäre. Derartige Verhältnisse sind keineswegs Seltenheiten, man begegnet ihnen besonders oft bei den Permeationsstudien an physiologischen Membranen. Hier lassen allerdings die natürlichen Verhältnisse in vielen Fällen keine Änderung der Versuchsausführung zu, aber in den meisten Fällen wäre doch der Weg von den einfachen und unnatürlichen Verhältnissen zu den komplizierteren natürlichen Verhältnissen der nützlichere gewesen.

A. Permeationen mit Randbedingungen im Unendlichen.

In der Gleichung (25) stellt der Ausdruck:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\omega} e^{-\omega^2} \cdot d\omega$$

das Wahrscheinlichkeitsintegral (WI) dar, dessen Zahlenwert für viele obere Grenzwerte ausgerechnet und tabelliert wurde. Uns interessieren insbesondere folgende Werte des Integrals:

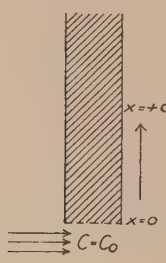
für $\omega = 0$ resultiert $WI = 0$
für $\omega = +\infty$ resultiert $WI = +1$
für $\omega = -\infty$ resultiert $WI = -1$

Diese Grenzwerte sind für die Entwicklung spezieller Permeationsgleichungen sehr wichtig. Wir wollen uns nur mit drei verschiedenen Ausführungsformen der In- und Expermeation näher befassen:

1. Spezialfälle.

a) Inpermeation.

Auf der unteren Fläche ($x = 0$) eines unendlich hohen, beiderseits offenen zylindrischen Rohres, das z. B. mit einem wasserreichen Kieselsäuregel gefüllt ist, soll während der ganzen Permeationsdauer die konstante Konzentration c_0 herrschen. Das Kieselsäuregel besitzt nur zu Beginn der Permeation ($t = 0$) für alle x-Werte die Konzentration $c = 0$.



Es handelt sich also um eine Inpermeation, die sich unter folgenden Anfangs- und Randbedingungen abspielt:

Für $t = 0$ und $x > 0$ ist $c = 0$.
Für $x = 0$ und alle Zeiten ist $c = c_0$.

Die unbekannten Integrationskonstanten der Gleichung (25) lassen sich nun leicht berechnen:
Für $t = 0$ und $x > 0$ wird $WI = 1$, also $A + B = 0$.
Für $x = 0$ wird $WI = 0$, also $B = c_0$.

Setzt man die gefundenen Werte $A = -c_0$ und $B = c_0$ in die allgemeine Gleichung ein, so resultiert die für obige Versuchsausführung gültige Spezialgleichung:

$$c_{xt} = c_0 \left(1 - \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{(\delta^* d) \cdot t}}} e^{-\omega^2} d\omega\right) \text{ oder}$$

$$\left(1 - \frac{c_{xt}}{c_0}\right) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{(\delta^* d) \cdot t}}} e^{-\omega^2} \cdot d\omega. \qquad (27\,a)$$

Hat man die Konzentration des permeierenden Stoffes (c_{xt}) an irgendeiner beliebigen Stelle des Mediums in der Entfernung x cm von seiner Bodenfläche und t sec nach Versuchsbeginn ermittelt, so repräsentiert die linke Seite der Gleichung eine bekannte Zahl (a), für die man aus den Tabellen des WI den zugehörigen Zahlenwert ($\omega = b$) der oberen Grenze in bequemer Weise entnehmen kann. Da für diesen Wert von b die Beziehung gilt:

$$b = \frac{x}{2\sqrt{(\delta^* d)\, t}},$$

so resultiert für den Permeationskoeffizienten:

$$(\delta^* d) = \frac{x^2}{4 b^2 t}.$$

Durch Variation des Meßortes bzw. der Meßzeit oder beider gleichzeitig kann man während der Permeation beliebig viele c_{xt}-Werte experimentell ermitteln und demgemäß beliebig viele Kontrollwerte für den Permeationskoeffizienten sammeln.

Für die Stoffmenge S, die an der Stelle $x = 0$ innerhalb der Versuchszeit von t sec durch den Querschnitt F hindurchtritt, gilt die Gleichung:

$$S = F(\delta^* d) \int_0^t -\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} dt.$$

Die Differentation der speziellen Permeationsgleichung (27 a) liefert:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -\frac{2 c_0}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2\sqrt{(\delta^* \cdot d) \cdot t}} e^{-\frac{x^2}{4(\delta^* d) \cdot t}}.$$

Für $x = 0$ geht sie über in:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{c_0}{\sqrt{\pi (\delta^* \cdot d) \cdot t}}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die obige Gleichung ein, so ergibt die Integration:

$$S_{x=0} = \frac{2 c_0 F}{\sqrt{\pi}} \sqrt{(\delta^* d) \cdot t}. \qquad (27\,b)$$

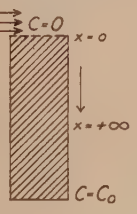
b) Expermeation.

α) Ein unendlich großer einseitig offener Glaszylinder sei wieder mit einem Kieselsäuregel gefüllt, das mit einer wässerigen Lösung von der gleichmäßigen Anfangskonzentration c_0 durchtränkt sei.

Zur Zeit $t = 0$ wird der Zylinder entweder in ein unendlich großes Volumen reinen Wassers gestellt, oder wir lassen über die Oberfläche des SiO_2-Gels während der ganzen Versuchsdauer einen Strom reinen Wassers langsam hinwegfließen. In beiden Fällen handelt es sich also um

Expermeationen im homogenen System, die sich de facto unter denselben Versuchsbedingungen abspielen.

(NB. Der Begriff „unendlich großer Zylinder" besagt, daß bei Anwendung eines endlichen Zylinders die Permeationsdauer nur so lange ausgedehnt werden darf, solange die unterste Schicht des SiO_2-Gels noch die unveränderte Konzentration c_0 besitzt. Ein „unendlich" großes Wasservolumen bedeutet, daß die Wassermenge so groß gewählt werden muß, daß während der Versuchsdauer die Konzentration des Wassers höchstens auf $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ des c_0-Wertes ansteigen kann.)



Die Anfangs- und Randbedingungen dieser Expermeation lauten:

Für $t = 0$
und alle $x > 0$ ist $c = c_0$.
Für $x = 0$
und alle Zeiten ist $c = 0$.

Die Integrationskonstanten besitzen demnach den Wert: $A = c_0$ und $B = 0$. Die spezielle Permeationsgleichung lautet:

$$c_{xt} = c_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{(\delta^* d)\cdot t}}} e^{-\omega^2} d\omega. \qquad (28\,a)$$

Die Stoffmenge S, die innerhalb der Versuchszeit t an der Stelle $x = 0$ (Oberfläche des SiO_2-Gels) durch den Querschnitt F hindurchtritt, ist wieder gegeben durch:

$$S = F(\delta^* d) \int_0^t -\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} dt.$$

Die Differentation der speziellen Permeationsgleichung liefert für $x = 0$ die Beziehung:

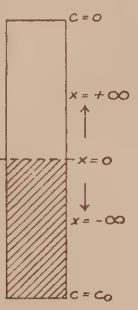
$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0}{\sqrt{(\delta^* d)\,\pi t}}.$$

Substituieren wir diesen Ausdruck in der vorhergehenden Gleichung, so erhält man nach Integration:

$$S_{x=0} = 2\,c_0 F \sqrt{\frac{(\delta^* d)\,t}{\pi}}. \qquad (28\,b)$$

Diese Gleichung ist identisch mit der unter a) abgeleiteten Formel. Unter den gewählten Versuchsbedingungen permeiert also bei der Inpermeation wie bei der Expermeation dieselbe Stoffmenge durch den Querschnitt bei $x = 0$, sofern auch alle anderen Versuchsbedingungen konstant gehalten werden.

β) Schließlich sei noch eine zweite Expermeation beschrieben, bei der zwei einseitig offene unendlich lange Glaszylinder von gleicher Querschnittsgröße mit ihren Öffnungen aufeinander gestellt werden. Der untere Zylinder ist von $x = 0$ bis $x = -\infty$ mit einem wässerigen SiO_2-Gel gefüllt, das irgendeinen Stoff von der anfangs gleichmäßigen Konzentration c_0 gelöst enthält. Der obere Zylinder ist von $x = 0$ bis $x = +\infty$ mit reinem Wasser gefüllt.



Die Anfangs- und Randbedingungen lauten demnach:
Für $t = 0$ und $x > 0$ ist $c = 0$.
Für $t = 0$ und $x < 0$ ist $c = c_0$.

Die Integrationskonstanten besitzen den Wert $A = -c_0/2$ und $B = +c_0/2$.

Die spezielle Permeationsgleichung lautet:

$$c_{xt} = \frac{c_0}{2}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{(\delta^* \cdot d)\,t}}} e^{-\omega^2} d\omega\right). \qquad (29\,a)$$

Für die Stoffmenge (S), die innerhalb der Versuchszeit an der Stelle $x = 0$ durch den Querschnitt F in den oberen Zylinder hineintritt, berechnet sich in analoger Weise wie vorher:

$$S_{x=0} = c_0 F \sqrt{\frac{(\delta^* d)\,t}{\pi}}. \qquad (29\,b)$$

Sie ist also nur $^1/_2$ so groß wie bei den beiden vorhergehenden Versuchsanordnungen.

Diese drei Spezialfälle, die sich noch leicht um einige andere vermehren ließen, mögen zum Verständnis der anschließenden Betrachtungen genügen.

2. Die Inpermeationstiefe (i).

Zur Berechnung des Permeationskoeffizienten ($\delta^* d$) stehen uns — wie der vorhergehende Abschnitt zeigte — zwei Formeln zur Verfügung: die eine verlangt die experimentelle Bestimmung der Konzentration c_{xt} des permeierenden Stoffes, die andere erfordert die Kenntnis der in einer bestimmten Versuchszeit durch den Querschnitt (bei $x = 0$) hindurchgetretenen Stoffmenge. Die Ermittlung der Konzentration ist nicht immer leicht durchführbar, während die Messung der Stoffmenge in der Regel keine Schwierigkeiten bereitet. Aber es gibt auch Fälle, wo diese Methode versagen muß, wenn es sich z. B. um eine Inpermeation handelt, die mit einer starken Sorption der permeierenden Teilchen seitens der Wandsubstanz verbunden ist. Hier muß man dann auf die erste Methode zurückgreifen, sofern man nicht den Permeationskoeffizienten aus der Inpermeationstiefe ermitteln will.

Unter der „Inpermeationstiefe i" verstehen wir — in Anlehnung an O. Fürth — die Eindringungstiefe des Stoffes (in cm) in das betreffende Medium t sec nach Versuchsbeginn, gemessen von der Grenzfläche des Mediums bis zu derjenigen Fläche im Innern des Mediums, wo die Konzentration des permeierenden Stoffes einen bestimmten analytischen Schwellenwert erreicht.

Aus dieser Definition geht schon hervor, daß die Inpermeationstiefe keine exakt definierte Größe ist, denn ihr Zahlenwert ist von der Empfindlichkeit der gewählten Analysenmethode stark abhängig.

Wir wollen die kleinste der mit der gewählten Analysenmethode nachweisbare Konzentration mit c_{min} bezeichnen und die weiteren Entwicklungen an Beispielen durchführen, die wir den Versuchen von Fürth[9]) und Mitarbeitern entnommen haben.

Ein Reagensglas vom Querschnitt F qcm enthält bis zur halben Höhe ein wässeriges Gel, das mit einem Indikator versetzt ist. Der restliche Teil des Reagensglases wird mit 100 ccm einer Lösung von der Konzentration c_0 angefüllt.

Von diesem Zeitpunkt ab wird die nach t sec erreichte Inpermeationstiefe des Stoffes — genauer gesagt, die Inpermeationstiefe der Umschlagskonzentration des Indikators c_{min} — gemessen. Ferner wird nach Ablauf von 24 Stunden jedesmal die aufgegossene Lösung entfernt und die verschwundene Stoffmenge (S) analytisch festgestellt. Die entfernte Lösung wird sofort durch eine frische Lösung gleicher Anfangskonzentration ersetzt.

Beispiel 1: Gel: 2 Proz. Agar. Indikator: Kongorot. Lösung: HCl. $c_0 = 4{,}85 \cdot 10^{-5}$ g Äquiv. pro ccm. Zimmertemperatur. Fläche: 12,66 qcm.

Zeit t sec	Inpermeationstiefe i cm	Stoffmenge S g Äquiv.	$\frac{S}{F\sqrt{t}}$	$\frac{S}{F\,i}$
$5{,}44 \cdot 10^4$	3,2	$0{,}9 \cdot 10^{-3}$	$3{,}04 \cdot 10^{-7}$	$2{,}22 \cdot 10^{-5}$
14,1	5,7	1,7	3,57	2,36
22,7	6,8	2,2	3,64	2,56
31,60	7,6	2,6	3,65	2,70
41,4	8,9	3,05	3,75	2,71
46,80	10,1	3,20	3,70	2,51
		Mittel	3,56	2,50

[9]) O. Fürth, H. Bauer und H. Piesch, Biochem. Z. **100**, 29 (1919). „Untersuchungen über Diffusionsvorgänge in Gallerten." — Vgl. auch die umfassende Darstellung dieses Gebietes von R. E. Liesegang, „Spezielle Methoden der Diffusion in Gallerten". — Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil 2.

Beispiel 2. Gel: 6 Proz. Gelatine. Indikator: Phenolphthalein und etwas NaOH. 3 Tage nach der Erstarrung mit 100 ccm einer CH_3COOH-Lösung bedeckt. $c_0 = 5{,}04 \cdot 10^{-5}$ g Äquiv./ccm. Zwei Versuche lieferten als Mittelwerte für die beiden Quotienten in den letzten Spalten:

$F = 27{,}0$ qcm	Mittel	$1{,}72 \cdot 10^{-7}$	$3{,}02 \cdot 10^{-5}$
$= 32{,}2$ qcm		1,56	2,77

Beispiel 3. Gel: 9 Proz. Gelatine. Indikator: $AgNO_3$ (Konz. des Gels an $AgNO_3$ 0,01 n). Zwei Tage nach der Erstarrung mit 100 ccm einer NaCl-Lösung überschichtet. $c_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ g Äquiv./ccm.

$F = 27$ qcm	Mittel	$7{,}3 \cdot 10^{-7}$	$7{,}48 \cdot 10^{-5}$
$= 32{,}2$ qcm		6,8	6,54

Derselbe Versuch mit 10 Proz. Gelatine ohne Indikator.

$F = 29{,}4$ qcm	Mittel	$3{,}58 \cdot 10^{-7}$
		3,18

Wenn die von Fürth benutzte Versuchsanordnung auch nicht in exakter Weise den Voraussetzungen entspricht, unter denen im vorhergehenden Abschnitt (unter 1a) die Inpermeation behandelt wurde, so ist doch zu erwarten, daß die experimentellen Ergebnisse den theoretischen Forderungen in großen Zügen gerecht werden müssen.

Aus der Formel (vgl. 27b)

$$S = 2\,c_0 F \sqrt{\frac{(\delta^* d)\,t}{\pi}}$$

folgt, daß für eine gegebene Konzentration c_0 der Quotient $\frac{S}{F\sqrt{t}}$ einen konstanten Wert besitzen muß. Die experimentellen Messungen zeigen, daß diese Forderung befriedigend erfüllt ist (vgl. Beispiel 1).

Berechnet man aus diesen Angaben den Permeationskoeffizienten, so sollte man erwarten, daß er kleiner oder höchstens ebensogroß ausfällt wie der zugehörige Diffusionskoeffizient. Die nachfolgende Tabelle zeigt aber, daß diese Erwartung nicht immer zutrifft.

Beispiel 1 liefert für
$(\delta^* d) = 4{,}24 \cdot 10^{-5}$ $\quad k^* = 2{,}46 \cdot 10^{-5}$ (HCl).

Beispiel 2 liefert für

$0{,}92 \cdot 10^{-5}$	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$ (CH_3COOH).
0,75	1,12

Beispiel 3 liefert für

$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}23 \cdot 10^{-5}$ (NaCl).
3,63	1,23

Ohne Indikator:

$1{,}01 \cdot 10^{-5}$	$1{,}23 \cdot 10^{-5}$.
0,79	1,23

Betrachtet man die Versuche, die ohne Indikator ausgeführt wurden, so stimmt das Experiment mit der Erwartung überein. (Beispiel 3. Auch im Beispiel 2 liegen ähnliche Verhältnisse vor. Vielleicht ist die zugesetzte Indikatormenge sehr klein gewesen?)

Bei den übrigen Versuchen überschreiten die $(\delta^* d)$-Werte auffallend stark die freien Diffusionskoeffizienten.

Fürth bemerkt hierzu:

„Wir müssen daraus den etwas befremdenden Schluß ziehen, daß die Ionenbeweglichkeit in der Agargallerte unter diesen Versuchsbedingungen jedenfalls größer ist als im Wasser ... Es ist also offenbar, daß in diesem Fall die chemischen Affinitäten zwischen Ag^+ und Cl'-Ionen sozusagen als Triebkraft gewirkt und das Eindringen des NaCl in die Gallerte wesentlich beschleunigt haben."

Diese Erklärung ist wohl nicht zutreffend. Der Grund ist darin zu erblicken, daß die mathematischen Formeln ausschließlich für eine ungestörte Diffusion abgeleitet sind. Findet aber an der Diffusionsfront eine chemische Reaktion statt, durch die die Konzentration der diffundierenden Teilchen verringert wird, so ist das Konzentrationsgefälle im Diffusionskopf viel steiler, als es bei ungestörter Diffusion sein würde. Infolgedessen wird auch die eingewanderte Stoffmenge größer — aber nicht der Diffusionskoeffizient. Daß der Permeationskoeffizient größer ausfällt als der Diffusionskoeffizient, beruht demnach auf der Anwendung einer unzureichenden Formel. Eine Berücksichtigung der durch die Reaktion bedingten Veränderung der normalen Konzentrationsverteilung würde diese Diskrepanz vermutlich zum Verschwinden bringen.

Wir wenden uns nun einer anderen Beobachtung zu, die im Rahmen dieser Arbeit von größerem Interesse ist, nämlich die zunächst überraschende Konstanz des Quotienten: S/Fi.

In jedem Versuch zeigen zwar die Zahlenwerte dieses Quotienten mit wachsender Versuchsdauer eine steigende Tendenz, aber die angenäherte Konstanz (bei gegebener Konzentration c_0) ist doch zunächst unerwartet, denn sie besagt, daß die mittlere Konzentration des Stoffes in dem Volumen Fi während der Inpermeation unverändert bleibt.

Fürth konnte zeigen, daß diese empirische Beziehung auch nach der Permeationsgleichung zu erwarten ist, wenn man voraussetzt, daß der Umschlag des Indikators immer bei derselben Umschlagskonzentration c_{min} in Erscheinung tritt. Setzt man nämlich in die Permeationsgleichung (27a) die der Konzentration c_{min} zugehörige Entfernung $x = i$ ein, so erhält man:

$$c_{min} = c_0\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{i}{2\sqrt{(\delta^* d)\cdot t}}} e^{-\omega^2} d\omega\right). \qquad (30)$$

Wenn in dieser Gleichung c_{min} konstant ist, so muß natürlich auch die obere Grenze des Integrals konstant sein. Es gilt also:

$$\frac{i}{2\sqrt{(\delta^* d)t}} = \text{const.} \qquad (31)$$

Kombiniert man diese Beziehung mit der Gleichung

$$S = 2 c_0 F \sqrt{\frac{(\delta^* d)\, t}{\pi}},$$

so resultiert ohne weiteres:

$$\frac{S}{Fi} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}\,\text{const}}, \qquad (32)$$

d. h. für eine gegebene Anfangskonzentration ist der Quotient $S/Fi = \text{const}$. Die mittlere Konzentration des permeierenden Stoffes ist also in dem Volumen Fi während der ganzen Versuchsdauer konstant, solange die der Permeationsgleichung zugrunde liegenden Randbedingungen nicht verletzt werden.

Berechnet man nun aus den oben angeführten Zahlenwerten die mittlere Konzentration als Bruchteil der Anfangskonzentration, so erhält man folgende Werte:

Beispiel 1: HCl	$S/Fi = 0{,}505\, c_0$.
Beispiel 2: CH_3COOH	$S/Fi = 0{,}600\, c_0$.
	$0{,}550\, c_0$.
Beispiel 3: NaCl	$S/Fi = 0{,}748\, c_0$.
	$0{,}654\, c_0$.
Im Mittel:	$0{,}611\, c_0$.

Setzt man diesen Ausdruck in die vorhergehende Gleichung für $\frac{S}{F \cdot i}$ ein, so erhält man:

$$0{,}611\, c_0 = \frac{2 c_0}{i} \sqrt{\frac{(\delta^* d)\, t}{\pi}}$$

oder

$$(\delta^* d) = 0{,}294 \frac{i^2}{t}. \qquad (33)$$

[NB. Diese Gleichung erinnert stark an die Einstein'sche[10]) Diffusionsgleichung

$$k^* = 0{,}5 \frac{a^2}{t},$$

worin a die mittlere Verschiebung der Teilchen in einer Diffusionssäule unter der Einheit des Konzentrationsgefälles bezeichnet. Wenn statt 0,294 der Zahlenfaktor 0,5 herauskommen sollte, so müßte die mittlere Konzentration nicht $0{,}611\, c_0$ betragen, sondern $0{,}8\, c_0$.]

Diese auf halbempirischem Wege von uns gefundene Beziehung, deren Zahlenfaktor zweifellos noch ziemlich unsicher ist, aber keinen großen

[10]) A. Einstein, Z. Elektrochem. **14**, 235 (1908).

Schwankungsbereich besitzen kann, und eine weitere theoretische Behandlung verdient, ist nun eine sehr bequeme Formel, um aus leicht meßbaren Inpermeationstiefen den Permeationskoeffizienten größenordnungsmäßig abzuschätzen.

Man erhält aus den Fürth'schen Versuchen — was natürlich nicht wundernehmen kann und nur zur Kontrolle der Rechnungen dient — für

$HCl: (\delta^* d) = 5{,}96 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec.
$CH_3COOH = 0{,}94 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec.
$NaCl = 3{,}0 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec.

in guter Übereinstimmung mit den früher berechneten Permeationskoeffizienten.

B. Permeationen mit Randbedingungen im Endlichen[11]).

Zur Ableitung der speziellen Permeationsgleichungen müssen wir jetzt von der zweiten Lösung der Differentialgleichung

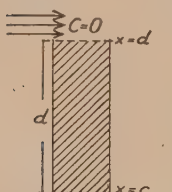
$$\frac{\partial c}{\partial t} = (\delta^* d)\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

ausgehen. Sie lautet:

$$c_{xt} = A_0 + \sum_{m=1}^{m=\infty} m\, e^{-\alpha^2 (\delta^* d)\, t} \cdot (A_m \cos \alpha x + B_m \sin \alpha x).$$

Spezialfälle für In- und Expermeationen im homogenen System.

a) Wir betrachten ein zylindrisch geformtes SiO_2-Gel von der Dicke d cm, das zur Zeit $t = 0$ nur reines Wasser enthält. Die eine Grenzfläche des Gels wird während der ganzen Versuchsdauer mit einer Lösung von konstanter Konzentration (c_0) bespült, während auf der anderen Grenzfläche die Konzentration dauernd auf $c = 0$ gehalten wird.



Die Anfangs- und Randbedingungen lauten:
Für $t = 0$ und alle $x \gtrless 0$ ist $c = 0$.
Für $x = 0$ und alle Zeiten ist $c = c_0$.
Für $x = d$ und alle Zeiten ist $c = 0$.
Für $t = \infty$ muß die Permeation stationär werden, also $c_{xt} = c_0(1 - x/d)$.

Für $t = \infty$ erhalten wir aus der obigen Gleichung: $c_{xt} = A_0$
$A_0 = c_0\,(1 - x/d)$.

Die Konstanten A und B und α ergeben sich aus der Betrachtung eines einzelnen Gliedes der obigen Fourier-Reihe, das folgende Form haben möge:

$$(c_{xt})_n = e^{-\alpha^2 (\delta^* d)\, t} \cdot (A_n \cos \alpha x + B_n \sin \alpha x).$$

Da für $t = 0$ und alle $x \gtrless 0$ die Konzentration $c = 0$ sein soll, so ist diese Bedingung nur dann erfüllbar, wenn $A_n = 0$ ist.

Aus der Bedingung $c = 0$ für $x = d$ und alle t-Werte folgt:

$$(c_{xt})_n = 0, \quad \text{d. h. } 0 = e^{-\alpha^2 (\delta^* d)\, t} \cdot B_n \sin \alpha d.$$

Diese Gleichung kann nur dann bestehen, wenn $\alpha d = \pi$ oder ein Vielfaches von π ist. Also $\alpha d = n\pi$, worin $n = 1, 2, 3, 4\ldots$ alle ganzen Zahlen durchlaufen kann. Die Konstante α ist demnach gegeben durch die Gleichung $\alpha = n\pi/d$.

Nach Substitution der für die Konstanten A_n und α gefundenen Ausdrücke erhalten wir:

$$(c_{xt})_n = e^{-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 (\delta^* d)\, t} \cdot B_n \sin \frac{n\pi x}{d}.$$

Für $t = 0$ und $x = 0$ ist $(c)_n = c_0$ also:

$$c_0 = B_n \sin \frac{n\pi x}{d}.$$

Diese Gleichung wird auf beiden Seiten mit $\sin \frac{n\pi x}{d}\,dx$ multipliziert und dann von $x = 0$ bis $x = d$ integriert:

$$c_0 \int_0^d \sin \frac{n\pi x}{d}\,dx = B_n \int_0^d \sin^2 \frac{n\pi x}{d}\,dx.$$

Daraus folgt:

$$B_n = -\frac{2 c_0}{n\pi}.$$

Die spezielle Permeationsgleichung lautet nun:

$$c_{xt} = c_0 \left(1 - \frac{x}{d}\right) - \frac{2 c_0}{\pi} \sum_{n=1}^{n=\infty} n \frac{1}{n}\, e^{-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 (\delta^* d) t} \cdot \sin \frac{n\pi x}{d}. \qquad (34\,a)$$

Für große Werte von t konvergiert die Reihe sehr schnell und der Vorgang nähert sich dem stationären Zustand:

$$c_{xt} = c_0 \left(1 - \frac{x}{d}\right). \qquad (34\,b)$$

Die Stoffmenge, die in der Zeit t durch die Fläche F bei $x = 0$ in das Gel hineintritt, berechnet sich in ähnlicher Weise wie früher. Man erhält:

$$S_{x=0} = \frac{F c_0 (\delta^* d)\, t}{d} + \frac{F 2 c_0 d}{\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{n=\infty} n \frac{1}{n^2}\, e^{-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 (\delta^* d) t}\right). \qquad (34\,c)$$

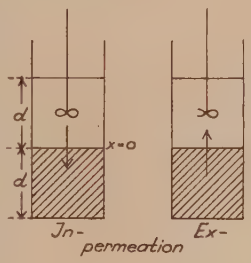
[11]) Vgl. auch E. L. Lederer, Kolloid-Z. **46**, 169 (1928), „Anwendung der Fourier-Funktionen auf die Diffusion".

Für große t-Werte ergibt sich für den stationären Zustand:

$$S_{x=0} = \frac{F c_0 (\delta^* d)\, t}{d} + \frac{F c_0 d}{3}. \qquad (34\,d)$$

b) Friedmann und Kraemer[12]) messen den Permeationskoeffizienten verschiedener Nichtelektrolyte aus ihrer Inpermeation in verschieden konzentrierte Gelatine- und Agargele.

Die Versuchsanordnung ist im Prinzip folgende: In einem Glaszylinder befindet sich ein wässeriges Gelatinegel von der Höhe d cm. Das Gel wird mit einer gleich hohen Säule einer wässerigen Lösung bedeckt, deren Anfangsgehalt S_0 beträgt. Während der Inpermeation des gelösten Stoffes in das Gel wird die Lösung dauernd durchrührt und zu bestimmten Zeiten ihre Konzentration mit einem Refraktometer gemessen.



Für die Stoffmenge, die nach t sec durch die Oberfläche des Gels hindurchtritt, kann man ebenso wie im vorigen Abschnitt die Bestimmungsgleichung ableiten. Man erhält nach W. Weaver[13]):

$$S_{x=0} = S_0 \left(\frac{1}{2} - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} n \frac{1}{(2n+1)^2}\, e^{-\left[\frac{(2n+1)\pi}{2}\right]^2 \frac{(\delta^* d) t}{d^2}} \right). \qquad (35)$$

Für bestimmte Werte des Quotienten S/S_0 (von 0 bis 0,5) wurde von den Verfassern der Ausdruck $(\delta^* d)t/d^2$ ausgerechnet, indem man n alle ganzen Zahlen von 0 bis 11 durchlaufen ließ. Dieser mühseligen Arbeit verdanken wir dann die wertvolle Kurve der Fig. 2, aus der wir für jeden beliebigen Wert des Quotienten S/S_0 den zugehörigen $(\delta^* d)t/d^2$-Wert ablesen können. Findet man dafür den Wert a, so ist

$$(\delta^* d) = \frac{a \cdot d^2}{t} \text{ qcm/sec.}$$

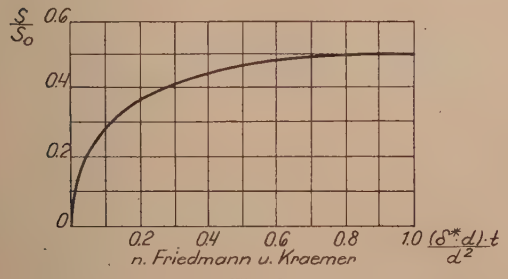


Fig. 2

Die Verfasser untersuchen in derselben Apparatur auch die Expermeation der im wässerigen Gel gelösten Stoffe gegen ein gleichgroßes Wasservolumen, das dauernd durchgerührt wird. Die Zunahme der Konzentration im überschichteten Wasser wird refraktometrisch verfolgt. Auch für diese Anordnung behält die obige Formel ihre Gültigkeit.

Findet die Expermeation nicht gegen ein begrenztes, sondern gegen ein unendlich großes Wasservolumen statt, so ergibt sich nach Simmler und Wild[14]) als spezielle Permeationsgleichung:

$$c_{xt} = \frac{4 c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} n \frac{1}{(2n+1)} \cdot e^{-\left[\frac{(2n+1)\pi}{2d}\right]^2 (\delta^* d) t} \cdot \sin\left(\frac{2n+1}{2d}\right) \pi x. \qquad (36\,a)$$

Für die expermeierte Substanzmenge findet man:

$$S_{x=0} = S_0 \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} n \frac{1}{(2n+1)^2}\, e^{-\left[\frac{(2n+1)\cdot\pi}{2d}\right]^2 (\delta^* d)\cdot t} \right). \qquad (36\,b)$$

Berücksichtigt man nur das Glied $n = 0$, so erhält man:

$$\left(1 - \frac{S}{S_0}\right) \frac{\pi^2}{8} = e^{-\frac{\pi^2 (\delta^* d)\, t}{4 d^2}}$$

oder

$$(\delta^* d) = \frac{4 d^2}{\pi^2 t\, 0{,}4343} \left[\log \frac{8}{\pi^2} - \log\left(1 - \frac{S}{S_0}\right) \right] \text{ qcm/Sek.} \qquad (36\,c)$$

Mit diesem $(\delta^* d)$-Wert kann das zweite und dritte Glied der Reihe berechnet und der Fehler der Vernachlässigung abgeschätzt werden.

Die hier kurz entwickelten speziellen Permeationsgleichungen beziehen sich auf die am häufigsten benutzten Versuchsanordnungen.

III. Die Berechnung der Permeabilität bzw. des Permeationskoeffizienten aus Permeationsversuchen im heterogenen System.

Soweit wir die Verhältnisse überblicken, kann man die Permeationen im heterogenen System durch dieselben Gleichungen beschreiben, die hier für das homogene System angeführt wurden. Der innere Permeationskoeffizient oder die innere

[12]) L. Friedmann und E. O. Kraemer, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1295, 1305, 1311 (1930), „The strukture of Gelatin Gels from Studies of Diffusion".

[13]) W. Weaver, Phys. Rev. **31**, 1072 (1928).

[14]) Th. Simmler und H. Wild, Ann. Physik (4) **10**, 217 (1857), „Über einige Methoden zur Bestimmung der bei der Diffusion einer Salzlösung in das reine Lösungsmittel auftretenden Konstante".

Permeabilität ergibt sich dann aus den Quotienten

$$(\delta^* d)_i = (\delta^* d)/\tau \text{ bzw. } (\delta^*)_i = \delta^*/\tau,$$

worin τ den Verteilungskoeffizienten des permeierenden Stoffes zwischen zwei Phasen bezeichnet, wenn es sich um ein Henry'sches Verteilungsgleichgewicht handelt.

Bei der Permeation gasförmiger Stoffe sind in die für die Permeation gelöster Stoffe abgeleiteten Gleichungen statt der Konzentrationen die Drucke bzw. Partialdrucke und statt der Stoffmenge die Gasvolumenmenge (vp) einzusetzen, sofern sich überhaupt in der betreffenden Versuchsanordnung sowohl eine Permeation gasförmiger wie gelöster Stoffe durchführen läßt.

Das umgekehrte gilt natürlich für diejenigen Gleichungen, die für eine Permeation gasförmiger Stoffe abgeleitet wurden.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Berechnung der Permeabilität bzw. des Permeationskoeffizienten aus Dia-, Ex- oder Inpermeationsversuchen, die sich im homogenen bzw. heterogenen System abspielen.

Für die am häufigsten benutzten Versuchsausführungen werden die zugehörigen Berechnungsformeln kurz skizziert und für bislang nicht gebräuchliche Anordnungen die betreffenden Formeln abgeleitet.

Der erste Teil bringt die Berechnung der Permeabilität aus Diapermeationsversuchen, wobei für die zylindersymmetrische Diapermeation der unäre und der binär-zweiseitige, für die kugelsymmetrische Diapermeation nur der unäre Verlauf behandelt werden. Es wird die Bedeutung der kugelsymmetrischen Diapermeation für biologische Untersuchungen hervorgehoben und auf die Arbeiten von Slator, Sand und Brown kurz eingegangen.

Der zweite Teil bringt die Berechnung des Permeationskoeffizienten aus In- und Expermeationsversuchen, die sich ebenfalls im homogenen System abspielen und nur unär-einseitig verlaufen. Auf halbempirischem Wege wird — im Anschluß an die Untersuchungen von O. Fürth — eine Beziehung abgeleitet, die den Permeationskoeffizienten aus der Inpermeationstiefe — vorläufig noch größenordnungsmäßig — zu berechnen gestattet.

Im dritten Teil wird kurz auf die Berechnung der Permeabilität bzw. des Permeationskoeffizienten aus Permeationsversuchen im heterogenen System eingegangen, wenn zwischen den Phasen ein Henry'sches Verteilungsgleichgewicht besteht.

Über die Adsorption schwach solvatisierter Kolloide an festen Adsorbentien, I.

Die Adsorption von kolloidem Eisenhydroxyd an Quarz.

Von A. v. Buzágh und E. Kneppó. (Eingegangen am 2. Nov. 1937.)

(Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der königl. ung. Universität, Budapest.)

1. Trotz umfangreicher Untersuchungen sind unsere Kenntnisse über die Adsorption von Kolloiden an festen Adsorbentien noch immer lückenhaft. Die maßgebenden Variablen sind qualitativ jedenfalls ziemlich gut bekannt, über die quantitativen Beziehungen wissen wir aber wenig Bescheid. Im allgemeinen macht man einen Unterschied zwischen der Adsorption stark lyophiler und der stark lyophober Sole. In der Tat läßt die praktische Erfahrung erkennen, daß es zweckmäßig ist, diese zwei Arten der Kolloidsysteme auch in dieser Beziehung abgesondert zu betrachten. Die Adsorption von lyophilen Kolloiden gehorcht im allgemeinen Gesetzen, die für die hochdispers gelösten Stoffe gelten. Es gilt meistens die normale Adsorptionsisotherme; zumeist wird eine Sättigung des Adsorbens bei entsprechend hoher Konzentration erreicht, die aber in manchen Fällen auch überschritten werden kann, so daß die Adsorptionsisotherme ein Maximum aufweist. Demgegenüber wird die Adsorption von lyophoben Kolloiden vorwiegend durch die Faktoren geregelt, die einerseits für das Haften grober Teilchen an Wänden, anderseits für die gegenseitige Koagulation von lyophoben Solgemischen bestimmend sind. Es scheint bei der Adsorption von lyophoben Kolloiden vorwiegend auf die Neutralisation der entgegengesetzten Ladungen anzukommen. In Fortführung dieser „Neutralisationstheorie" wird vielfach angenommen, daß bei der Adsorption lyophober Kolloide die adsorbierte Menge konstant und unabhängig von dem Gehalt des Sols ist, d. h. keine normale Adsorptionsisotherme gilt. Dies trifft nach den Unter-

suchungen von Freundlich und Poser[1]) z. B. bei der Adsorption von As_2S_3-Teilchen durch Fasertonerde und bei der von Fe_2O_3-Teilchen durch Blutkohle und Bolus zu. Bestätigt wurde diese Theorie noch durch die Untersuchungen von N. Carli[2]), ferner von Fodor und Rosenberg[3]) über die Adsorption von Eisenhydroxydsol an Tierkohle, Kaolin, Talkum und Seesand. In allen diesen Fällen wurde festgestellt, daß die adsorbierte Menge unabhängig von der Verdünnung des Sols ist und lediglich von der Adsorbensmenge abhängt.

Demgegenüber hat der eine von uns vor einiger Zeit experimentell gezeigt, daß die quantitativen Verhältnisse bei der Adsorption hydrophober Kolloide nur in gewissen extremen Fällen oder nur in erster Annäherung derart einfach sind, wie es die genannten Autoren bei manchen Solen und Adsorbentien gefunden haben[4]). Im ganzen scheint auch diese Art der Adsorption ein weit verwickelter Vorgang zu sein. Es hat sich herausgestellt, daß z. B. bei der Adsorption von stark hydrophoben Eisenoxydteilchen an Quarz die adsorbierte Menge nicht unabhängig von der Solkonzentration ist, sondern sich mit steigender Konzentration entsprechend einer Maximum-Minimumkurve ändert. Zweifellos läßt sich auch dieser eigenartige Verlauf der Adsorptionsisotherme mit der „Neutralisationstheorie" ohne Schwierigkeiten in Übereinstimmung bringen, d. h. mit der Änderung der Ladungsverhältnisse erklären. Durch Verdünnung des Sols und ebenso bei der Änderung der Adsorbensmenge ändert sich die adsorbierte Menge der ladungsbestimmenden Ionen sowohl am Adsorbens wie an den Solteilchen. Die Änderung der Adsorption der iondispersen Anteile bedingt aber je nachdem eine Zunahme oder Abnahme der elektrischen Ladung, eventuell auch eine Umladung und infolgedessen eine Änderung der Adsorbierbarkeit der Solteilchen. Diese gleichzeitige — in manchen Fällen entgegengesetzte — Änderung der Ladungsverhältnisse des Adsorbens und Adsorptivs kann begreiflicherweise eine sehr verwickelte, je nach der Zusammensetzung des Systems veränderliche Adsorptionsisotherme zur Folge haben.

Wie aber im allgemeinen bei verschiedensten Kolloidproblemen ein einziges Prinzip nur selten auszureichen pflegt, um damit ein ganzes Erscheinungsgebiet restlos beherrschen zu können, so müssen aller Wahrscheinlichkeit nach auch zur Aufklärung der Adsorption lyophober Sole neben den elektrischen Prinzipien auch andere Gesichtspunkte herangezogen werden. Es erscheint nämlich die Ladungsentziehung bzw. Ladungsverminderung nicht der einzige Vorgang zu sein, der bei der Adsorption lyophober Sole eine maßgebende Rolle spielt. Mehrere Tatsachen sprechen dafür. Erstens zeigen mikroskopische Teilchen an Wänden auch in dem Falle ein Haften, wenn sie mit der Haftwand gleichsinnig beladen sind. Zweitens treten bei der Koagulation der Sole — falls die Koagulation nicht im isoelektrischen Punkt erfolgt — gleichsinnig geladene Teilchen zusammen. Und schließlich können Kolloidteilchen auch von gleichgeladenen Adsorbentien aufgenommen werden, wie dies W. Biltz[5]) bei der Adsorption von Teilchen des negativen V_2O_5-Sols an negativ geladener Baumwolle zeigen konnte.

Bei unbefangener Betrachtung dieser ziemlich widersprechenden Resultate bleibt nichts anderes übrig, als sich nochmals zu systematischen Untersuchungen zu wenden und vor allem die maßgebenden Variablen zu prüfen, um die Gesetzlichkeiten dieses sowohl wissenschaftlich wie technisch wichtigen Erscheinungsgebietes feststellen zu können. In dieser Absicht wurden die Untersuchungen angestellt, die in den Mitteilungen dieser Reihe beschrieben werden sollen. Vorläufig wollen wir uns mehr auf die Mitteilung der erworbenen Erkenntnis beschränken; die endgültige Erklärung davon soll lieber ausgesetzt werden, bis das Versuchsmaterial größer sein wird.

2. Die in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Versuchsergebnisse beziehen sich auf die Adsorption eines nach der Graham'schen Methode dargestellten Eisenhydroxydsols an homodispersen Quarzpulvern. In diesem Falle war also der adsorbierte Stoff weniger hydrophob als bei den ersten Untersuchungen, die — wie gesagt — mit einem im Autoklaven dargestellten, stark hydrophoben Eisenoxydsol ausgeführt worden sind.

Das Hauptziel unserer Arbeit war zunächst, die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Solkonzentration (Verdünnung) und von der relativen Adsorbensmenge unter möglichst gut definierten Versuchsbedingungen zu untersuchen, d. h. die Adsorptionsisotherme festzustellen. Indem die Adsorptionsmessungen mit homodispersen Quarzpulvern verschiedenen Dispersitätsgrades ausgeführt wurden, haben wir einige Angaben auch über den Einfluß des Dispersitätsgrades des Adsor-

[1]) H. Freundlich und Poser, Kolloid-Beih. **6**, 311 (1934).
[2]) N. Carli, Z. physik. Chem. **85**, 263 (1913).
[3]) A. Fodor und Rosenberg, Kolloid-Z. **46**, 91 (1928).
[4]) A. v. Buzágh, Kolloidik (Dresden 1936), 198.
[5]) W. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2963 (1905).

bens auf die Adsorptionsfähigkeit erhalten. Um die Beziehungen zwischen der Adsorption und den kapillar-elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, haben wir parallel mit den Adsorptionsversuchen auch einige kataphoretische Messungen ausgeführt. Wir haben die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (KW) der Solteilchen, dann diejenige der Quarzteilchen im Sol und im Ultrafiltrat des letzteren unter gleichen Bedingungen gemessen.

3. Das Eisenhydroxydsol wurde nach der allgemein bekannten Methode von Graham folgenderweise dargestellt. Aus einer ca. 5proz. Eisenchloridlösung wurde das Eisenhydroxyd mit Ammoniak bei 60—70° C gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser so lange gewaschen, bis er sich zu peptisieren anfing, und wurde schließlich bei Siedehitze mit verdünnter Salzsäure peptisiert. Das entstandene Sol wurde mittels Elektrodialyse gereinigt, im Vakuum konzentriert und stark zentrifugiert. Das auf diese Weise dargestellte Stammsol enthielt 3,47 Proz. Fe und 0,019 Proz. Cl. Die Adsorptionsversuche wurden mit Solen ausgeführt, die aus diesem Stammsol durch Verdünnen erhalten wurden.

Als Adsorbentien haben wir homodisperse Quarzpulver angewandt, die aus gemahlenem Bergkristall durch fraktionierte Sedimentation dargestellt wurden. Die Quarzpräparate wurden zunächst mit Salzsäure, dann mit Wasser ausgekocht und nochmals mit Wasser gewaschen und schließlich ausgeglüht. Die Teilchengröße der Quarzpulver wurde mikroskopisch bestimmt.

Die Adsorptionsversuche haben wir folgenderweise ausgeführt: In dickwandigen Reagenzgläschen von 10 cm Länge und ca. 1,3 cm Durchmesser wurden genau abgewogene Quarzmengen mit je 5 ccm Sol bekannter Konzentration bei Zimmertemperatur langsam geschüttelt. Acht Stück Reagenzgläschen wurden auf einer Scheibe radial befestigt, die mit einer Wasserturbine langsam gedreht wurde. Das Schütteln der Proben dauerte je eine Stunde. Die Vorversuche haben nämlich gezeigt, daß sich während dieser Zeit der Endzustand sicher einstellt. Dann wurden die Proben zentrifugiert, um damit den Quarz von dem Sol zu trennen. Die klare Lösung wurde von dem Sediment vorsichtig abgeschüttet und ihr Eisengehalt nach der Methode von Zimmermann-Reinhardt bestimmt. Ein jeder Versuch wurde wenigstens zweimal wiederholt. Die in den Tabellen mitgeteilten Zahlenwerte stellen aus wenigstens zwei übereinstimmenden Meßresultaten berechnete Mittelwerte dar.

Die Messung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen wurde makroskopisch mit der U-Rohr-Methode ausgeführt. Wir haben dazu den in der Fig. 1 abgebildeten Apparat angewandt. Der Apparat besteht aus einem mit Millimeterskala versehenen U-Rohr, das mit einem Trichter durch einen Dreiwegehahn kommuniziert. Aus dem Trichter wird zunächst die Überschichtungsflüssigkeit — in unserem Falle verdünnte Salzsäure von gleicher Leitfähigkeit wie die des Sols — und dann das zu untersuchende Sol in das U-Rohr eingeführt. Bei vorsichtiger Arbeit erhält man eine scharfe Grenze zwischen dem Sol und der Überschichtungsflüssigkeit. Die Elektroden sind umkehrbare Cu-$CuSO_4$-Agar-Elektroden.

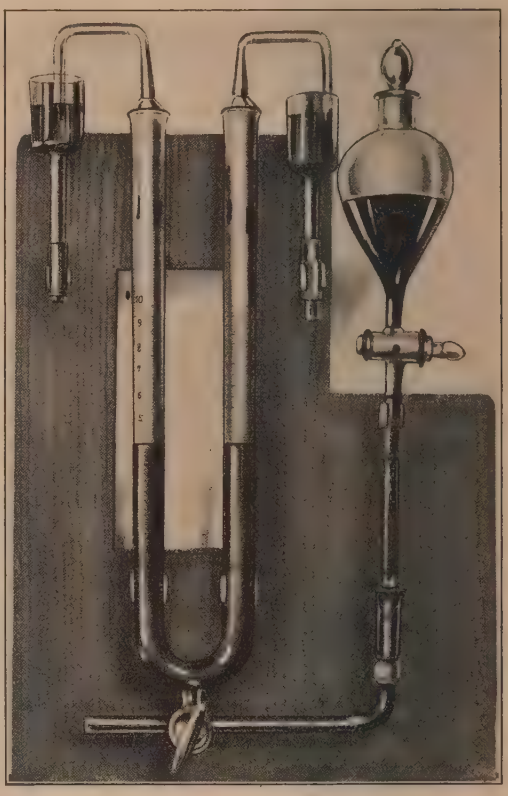


Fig. 1

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen haben wir mikroskopisch mit einer bereits vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift angegeben Einrichtung gemessen[6]). Diese Messungen wurden nur mit den langsam sedimentierenden Quarzteilchen höheren Dispersitätsgrades ausgeführt. Wie gesagt, haben wir die Wanderungsgeschwin-

[6]) A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **51**, 230 (1930).

digkeit der Quarzteilchen sowohl in den Solen wie in ihren Ultrafiltraten gemessen. Zur Ultrafiltration der Sole wurden nach der Wo. Ostwald'schen Methode dargestellte Kollodiumfilter angewandt. Mit diesen Messungen wollten wir uns darüber Aufschluß verschaffen, in wie großem Maße die hochdispersen Anteile des Sols das elektrokinetische Potential des Adsorbens beeinflussen.

4. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I, II, III, IV, V und graphisch in den Fig. 2, 3, 4, 5 und 6 zusammengestellt. Die Bezeichnungen haben folgende Bedeutung:

C_0 = die Solkonzentration vor der Adsorption, $Fe(OH)_3$ in Millimolen pro Liter; C = die Solkonzentration nach der Adsorption, $Fe(OH)_3$ in Millimolen pro Liter; $C_0—C$ = die adsorbierte Menge; m = Adsorbensmenge in g pro Liter Sol; $a = \frac{C_0—C}{m}$ = adsorbierte Menge in Millimolen pro 1 g Adsorbens; r = Teilchenradius des Quarzpulvers.

Tabelle I. $r = 1{,}3\,\mu$.

C_0	C	$C_0—C$	$a = \frac{C_0—C}{m}$
	$m = 100$ g/1000 ccm		
46,9	15,7	31,2	0,312
93,8	86,2	7,6	0,076
140,6	130,0	10,6	0,106
187,6	173,6	14,0	0,140
234,4	217,6	16,8	0,168
281,4	263,0	18,4	0,184
	$m = 200$ g/1000 ccm		
46,9	4,8	42,1	0,210
93,8	80,8	13,0	0,065
140,6	122,6	18,0	0,090
187,6	169,0	18,6	0,093
234,4	213,6	20,8	0,104
281,4	288,8	22,6	0,113
	$m = 300$ g/1000 ccm		
46,9	0,7	46,2	0,154
93,8	78,0	15,8	0,052
140,6	121,2	19,4	0,064
187,6	165,2	22,4	0,074
234,4	207,6	26,8	0,089
281,4	251,0	30,4	0,101
	$m = 400$ g/1000 ccm		
46,9	0,0	46,9	0,117
93,8	65,0	28,8	0,072
140,6	108,4	32,2	0,080
187,6	150,8	36,8	0,092
234,4	196,4	38,0	0,095
281,4	239,4	42,0	0,105

Tabelle II. $r = 1{,}5\,\mu$.

C_0	C	$C_0—C$	$a = \frac{C_0—C}{m}$
	$m = 100$ g/1000 ccm		
46,9	22,7	24,2	0,242
93,8	83,4	10,4	0,104
140,6	133,8	6,8	0,068
187,6	182,0	5,6	0,056
234,4	220,6	13,8	0,138
281,4	262,8	16,6	0,186
	$m = 200$ g/1000 ccm		
46,9	19,6	27,3	0,136
93,8	79,0	14,8	0,074
140,6	130,0	10,6	0,053
187,6	179,8	7,8	0,039
234,4	217,2	17,2	0,086
281,4	258,4	23,0	0,115
	$m = 300$ g/1000 ccm		
46,9	17,6	29,3	0,097
93,8	74,8	19,0	0,063
140,6	126,0	14,6	0,048
187,6	179,6	8,0	0,026
234,4	214,0	20,4	0,068
281,4	253,4	28,0	0,093
	$m = 400$ g/1000 ccm		
46,9	12,9	34,0	0,085
93,8	70,6	23,2	0,058
140,6	119,2	21,4	0,053
187,6	170,4	17,2	0,043
234,4	209,6	24,8	0,062
281,4	250,4	31,0	0,077

Tabelle III. $r = 2\,\mu$.

C_0	C	$C_0—C$	$a = \frac{C_0—C}{m}$
	$m = 100$ g/1000 ccm		
46,9	42,7	4,2	0,042
93,8	86,2	7,6	0,076
140,6	132,0	8,6	0,086
187,6	179,2	8,4	0,084
234,4	228,8	5,0	0,056
281,4	278,6	2,8	0,028
	$m = 200$ g/1000 ccm		
46,9	39,3	7,6	0,038
93,8	84,2	9,6	0,048
140,6	129,8	10,8	0,054
187,6	175,8	11,8	0,059
234,4	226,0	8,4	0,042
281,4	276,8	4,6	0,023
	$m = 300$ g/1000 ccm		
46,9	36,3	10,6	0,035
93,8	84,6	9,2	0,030
140,6	124,8	15,8	0,052
187,6	164,6	23,0	0,076
234,4	219,6	14,8	0,049
281,4	273,8	7,6	0,025

Tabelle IV. $r = 6\,\mu$.

C_0	C	$C_0 - C$	$a = \frac{C_0 - C}{m}$
	$m = 100$ g/1000 ccm		
46,9	46,7	0,2	0,002
93,8	93,0	0,8	0,008
140,6	139,0	1,6	0,016
187,6	184,8	2,8	0,028
234,4	231,6	2,8	0,028
281,4	278,2	3,2	0,032
	$m = 300$ g/1000 ccm		
46,9	46,5	0,4	0,001
93,8	90,3	3,5	0,011
140,6	134,4	6,2	0,020
187,6	177,4	10,2	0,034
234,4	226,2	8,2	0,027
281,4	274,4	7,0	0,023
	$m = 400$ g/1000 ccm		
46,9	46,5	0,4	0,001
93,8	88,3	5,5	0,013
140,6	136,2	4,4	0,011
187,6	184,6	3,0	0,007
234,4	227,8	6,6	0,016
281,4	271,4	10,0	0,025

Tabelle V. $r = 14\,\mu$.

C_0	C	$C_0 - C$	$a = \frac{C_0 - C}{m}$
	$m = 300$ g/1000 ccm		
46,9	46,3	0,6	0,002
93,8	89,3	4,5	0,015
140,6	138,2	2,4	0,008
187,6	186,6	1,0	0,003
234,4	231,6	2,8	0,009
281,4	276,0	5,4	0,018
	$m = 400$ g/1000 ccm		
46,9	45,9	1,0	0,002
93,8	88,9	4,9	0,012
140,6	137,0	3,6	0,009
187,6	184,4	3,2	0,008
234,4	231,2	3,2	0,008
281,4	278,8	2,6	0,008

5. Es ist aus den Versuchsergebnissen ersichtlich, daß die Adsorption des Graham'schen Eisenhydroxydsols ähnlicherweise erfolgt wie die des stark hydrophoben Eisenoxydsols. Wir sehen, daß die adsorbierte Menge nicht einmal annäherungsweise unabhängig von der Solkonzentration ist. Die Adsorptionsisothermen — die a, C_0-Kurven — sind auch hier sehr verwickelte Maximum-Minimumkurven variierender Form. Es ist deutlich zu ersehen, daß der Typus der a, C_0-Kurven in erster Reihe durch den Dispersitätsgrad des Adsorbens bestimmt wird. Bei den Quarzpulvern mit Teilchen von 1,3 und 1,5 μ

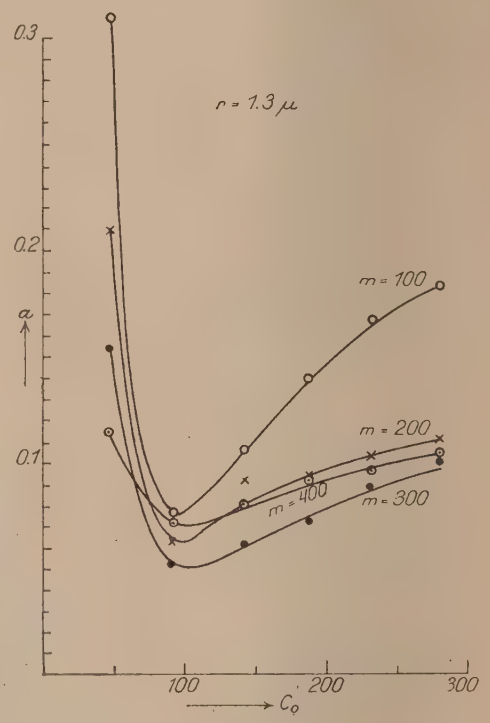


Fig. 2

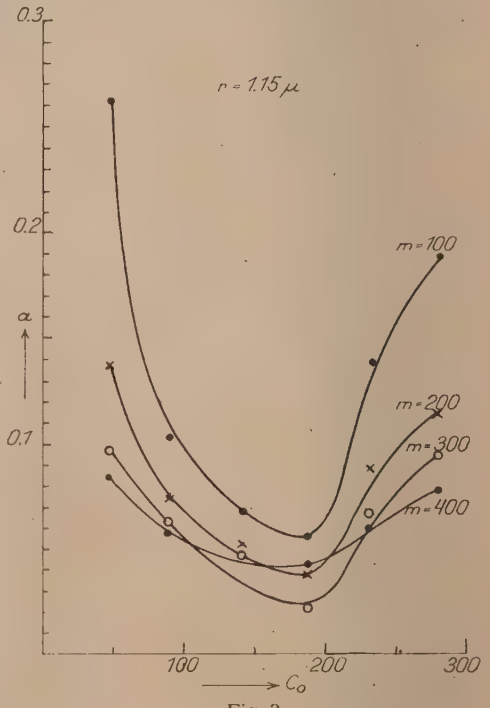


Fig. 3

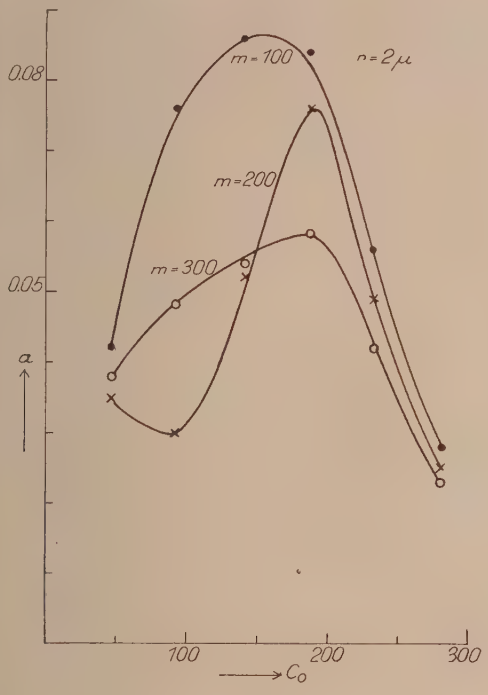


Fig. 4

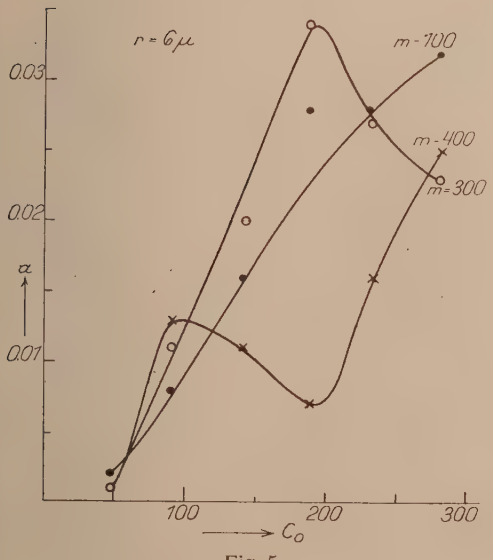


Fig. 5

Radius sind die Isothermen (Fig. 2 und 3) — unabhängig von der angesetzten Quarzmenge — parabelartige Minimum-Kurven; beim Quarz mit Teilchenradius von 2 μ sind sie glockenförmige

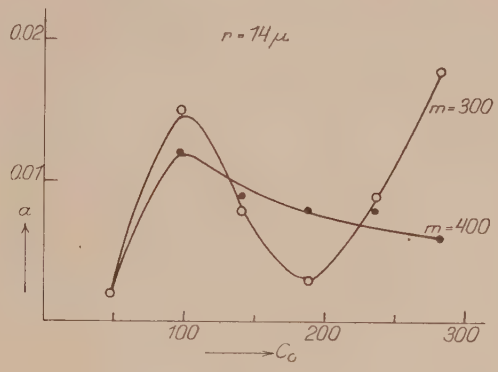


Fig. 6

Maximum-Kurven (Fig. 4). Und bei den noch gröberen Quarzpulvern ($r = 6\,\mu$ und $r = 14\,\mu$) ändert sich die adsorbierte Menge mit steigender Solkonzentration entsprechend einer Maximum-Minimum-Kurve (Fig. 5 und 6).

Man sieht ferner, daß auch die relative Menge des Adsorbens von großer Bedeutung für die Adsorbierbarkeit ist. Die spezifische (pro Gramm) adsorbierte $Fe(OH)_3$-Menge ist nicht unabhängig von der angesetzten Quarzmenge, die a,C_0-Kurven verlaufen je nach der relativen Adsorbensmenge verschiedenartig und schneiden sich bei manchen Versuchsserien. Offenbar hat man hier eine sehr verwickelte Funktion mit mehreren unabhängigen Variablen vor sich.

6. Nun lassen die Ergebnisse der kataphoretischen Messungen wenigstens in erster Annäherung erkennen, um was es sich bei diesem komplizierten Vorgang dem Wesen nach handelt. In der Tabelle VI und in den entsprechenden Fig. 7 und 8 sind die Ergebnisse von zwei Versuchsserien dar-

Tabelle VI.

C_0	a	u_s	u_{ks}	u_{ku}
	$r = 1{,}3\,\mu$; $m = 200$ g/1000 ccm			
0	—	—	—3,45	—3,45
46,9	0,210	+0,46	+0,55	+0,65
93,8	0,065	+0,32	+0,78	+2,98
140,6	0,090	+0,47	+0,65	+2,45
187,6	0,093	+0,55		+2,10
234,4	0,104	+1,05		+1,85
281,4	0,113	+1,74		+1,74
	$r = 2\,\mu$; $m = 300$ g/1000 ccm			
0	—	—	—3,45	—3,45
46,9	0,035	+0,46	+0,40	+2,57
93,8	0,030	+0,32	+0,86	+2,70
140,6	0,052	+0,47	+1,20	+2,10
187,6	0,076	+0,55	—	+2,10
234,4	0,049	+1,05	—	+1,95
281,4	0,025	—1,74	—	+1,78

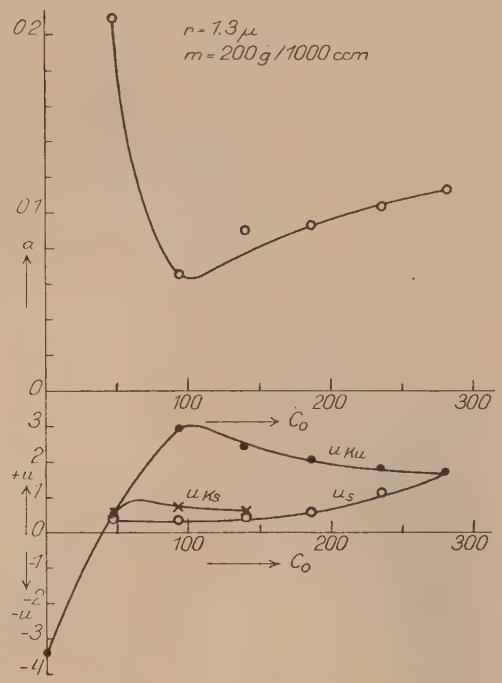


Fig. 7

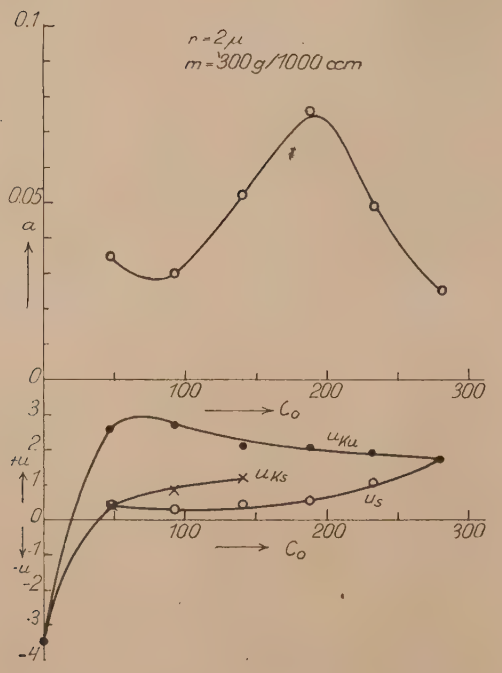


Fig. 8

gestellt, die mit denjenigen Systemen ausgeführt wurden, bei denen wir einen wesentlichen Unterschied in der Form der Adsorptionskurven festgestellt haben.

u_s bedeutet die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen in μ/sec/Volt/cm bei verschiedener Verdünnung, u_{ks} die Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen im Sol und u_{ku} diejenige im Ultrafiltrat des entsprechenden Sols. In den Fig. 7 und 8 sind auf der Abszissenachse die Solkonzentrationen und auf der Ordinatenachse die adsorbierten Mengen sowie die Werte der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten (u_s, u_{ks} und u_{ku}) aufgetragen.

Diese Versuche lehren, daß der Quarz sowohl im Sol wie im Ultrafiltrat desselben eine Umladung erleidet. Die ursprünglich negativ geladenen Quarzteilchen zeigen schon in sehr verdünnten Solen und in ihren Ultrafiltraten eine positive kataphoretische Wanderung. Ihre positive Wanderungsgeschwindigkeit ändert sich mit steigender Solkonzentration entsprechend einer Maximum-Minimum-Kurve. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen zeigt gleichfalls eine bedeutsame Änderung, und zwar eine Zunahme mit zunehmender Solkonzentration.

Auffallend ist bei diesen Versuchsergebnissen insbesondere das folgende. Erstens ändert sich die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen in den Ultrafiltraten in weit größerem Maße als in den entsprechenden Solen; der hochdisperse Anteil ist also von bedeutend stärkerem Einfluß auf das elektrokinetische Potential des Quarzes als die gröberen Kolloidteilchen. Zweitens fällt bei den beiden Versuchsreihen das Maximum der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen mit dem Minimum der Adsorptionskurve zusammen. Nun läßt sich auf Grund dieser Feststellungen die Abnahme der adsorbierten Menge bei kleinen Konzentrationen, d. h. der erste absteigende Ast der *a,c*-Kurve ohne Widerspruch auf elektrostatische Wirkung zwischen dem Adsorbens und Adsorptiv zurückführen. In verdünnten Solen werden bevorzugt die hochdispersen Anteile adsorbiert und dadurch werden die Quarzteilchen entladen bzw. in konzentrierteren Solen umgeladen. Für die bevorzugte Adsorption der hochdispersen Anteile in verdünnteren Solen spricht auch die Tatsache, daß die positive Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen nicht nur in den Ultrafiltraten, sondern auch in den Solen größer ist als die der Solteilchen. Infolge der bevorzugten Adsorption der hochdispersen Anteile verliert der Quarz seine Adsorptionsfähigkeit gegenüber den

$Fe(OH)_3$-Mizellen in dem Maße, wie seine negative Ladung abnimmt bzw. seine positive Ladung zunimmt. Es ist somit begreiflich, daß beim Maximum der positiven Ladung ein Minimum der Adsorption auftritt.

Die Zunahme der adsorbierten Menge, d. h. der ansteigende Ast der a,C_0-Kurve läßt sich damit erklären, daß mit zunehmendem Solgehalt die Konzentration des hochdispersen Anteils in kleinerem Maße zunimmt als diejenige der Kolloidteilchen. Infolgedessen wird — einfach auf Grund der Massenwirkung — die Adsorption des hochdispersen Anteils durch die der Kolloidteilchen immermehr zurückgedrängt, es werden also mehr und mehr gröbere Teilchen anstatt der freien Ionen adsorbiert. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Quarzteilchen in den Solen — wie dies Fig. 7 und 8 zeigen — nach dem Maximum eine Abnahme zeigt und sich der der Solteilchen nähert.

Die Zunahme der Adsorption muß schließlich zu einer Sättigung oder aber zu einem Maximum und wieder zu einer Abnahme führen, wie dies bei unserer zweiten Versuchsreihe (Fig. 8) in der Tat der Fall ist. Diese zweite Abnahme der adsorbierten Menge, d. h. der zweite absteigende Ast der a,C_0-Kurve dürfte — wenigstens in unserem Falle — auf zweierlei Art der Wirkungen zurückgeführt werden. Einmal kann bei weiterer Zunahme der Solkonzentration der hochdisperse Anteil wieder in dem Maße adsorbiert werden, daß dadurch das Adsorbens eine starke Entladung bzw. Umladung erleidet und somit seine Adsorptionsfähigkeit gegenüber den Mizellen immer mehr verliert. Zweitens nimmt mit steigender Solkonzentration das elektrokinetische Potential der Solteilchen bedeutend zu und damit kann gleichfalls eine Abnahme der Adsorbierbarkeit derselben verbunden sein.

7. In analoger Weise läßt sich auch die Abhängigkeit der Adsorption von der relativen Adsorbensmenge bei konstanter Solkonzentration mit der Änderung der Ladungsverhältnisse in Verbindung bringen. Es ist nämlich das elektrokinetische Potential eines dispergierten Stoffes — wie dies einer von uns vor einiger Zeit bei verschiedenen Adsorbentien zeigen konnte — nicht nur von der Konzentration der gelösten adsorbierbaren Stoffe, sondern auch von der relativen Menge des Adsorbens abhängig. Mit der Änderung der relativen Menge des Adsorbens bei konstanter Solkonzentration ändert sich also — wie dies bei unseren Beispielen der Fall ist — sowohl die Adsorptionsfähigkeit des Adsorbens wie die Adsorbierbarkeit der Solteilchen.

8, Zusammenfassend läßt sich auf Grund unserer Versuchsergebnisse sagen, daß zwischen der Adsorption lyophober Kolloide und den kapillarelektrischen Eigenschaften in der Tat eine enge Beziehung besteht. Die Bedeutung der Ladungsverminderung bzw. Ladungsentziehung ist ja in der Tatsache unverkennbar, daß dem Maximum der Ladung des Adsorbens ein Minimum der adsorbierten Menge entspricht. Jedenfalls sind die Beziehungen zwischen der Adsorption und den kapillarelektrischen Eigenschaften nicht so einfach, daß einer quantitativen Erfassung dieser Art der Adsorption das einfache „Neutralisationsprinzip" allein zugrunde gelegt werden könnte. Insbesondere scheint die Unabhängigkeit der adsorbierten Menge von der Solkonzentration keineswegs der allgemeine „Normalfall" der Adsorption lyophober Kolloide zu sein. Unsere Versuchsergebnisse sprechen vielmehr dafür, daß die Adsorptionskurven lyophober Kolloide im allgemeinen je nach der Art und Zusammensetzung des Adsorptionssystems sehr verschiedenartig verlaufen können und von mehreren Variablen beeinflußt werden. Deutlich tritt aus unseren Ergebnissen hervor, daß die üblichen kolloidchemischen Variablen — wie der Dispersitätsgrad des Adsorbens, derjenige des Adsorptivs, die relative Menge des Adsorbens — für den Verlauf der Adsorptionsisothermen von hervorragender Bedeutung sind. Eine strenge Unabhängigkeit der Adsorption von der Solkonzentration könnte man auf Grund der angeführten Untersuchungen insbesondere bei hochgereinigten und weitgehend homodispersen Solen erwarten. Über solche Fälle sowie über andere Typen der Adsorption schwach solvatisierter Kolloide soll in weiteren Mitteilungen dieser Reihe berichtet werden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Adsorption eines nach der Graham'schen Methode dargestellten kolloiden Eisenhydroxyds an homodispersen Quarzpulvern verschiedenen Dispersitätsgrades untersucht.

2. Es wird gezeigt, daß die adsorbierte Menge auch in diesem Falle — wie bei der Adsorption des bei höherer Temperatur dargestellten, stark hydrophoben Eisenoxydsols — nicht unabhängig von der Solkonzentration ist. Die Adsorptionskurven zeigen je nach dem Dispersitätsgrad des Adsorbens und der relativen Menge desselben verschiedenartigen Verlauf. Im allgemeinen sind die Adsorptionsisothermen Minimum-Maximum-

Kurven. Der Typ der Adsorptionsisothermen wird weitgehend durch den Dispersitätsgrad des Adsorbens bestimmt.

3. Parallel mit den Adsorptionsmessungen wird die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen und diejenige der Quarzteilchen in den aus dem Stammsol dargestellten Solen und in ihren Ultrafiltraten gemessen. Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit der Solteilchen nimmt mit der Solkonzentration zu. Die Quarzteilchen erleiden sowohl in den Solen wie in ihren Ultrafiltraten eine Umladung und ihre positive Wanderungsgeschwindigkeit ändert sich mit zunehmender Solkonzentration entsprechend einer Maximumkurve. Die positive Aufladung der Quarzteilchen erreicht in den Ultrafiltraten einen größeren Wert als in den entsprechenden Solen. Die hochdispersen Anteile beeinflussen somit das elektrokinetische Potential der Quarzteilchen in größerem Maße als die Kolloidteilchen.

4. Zwischen der Adsorption und den kapillarelektrischen Eigenschaften besteht eine enge Beziehung. Dies gelangt insbesondere deutlich darin zum Ausdruck, daß dem Maximum der positiven Ladung der Quarzteilchen ein Minimum der adsorbierten Menge entspricht. Die Abhängigkeit der spezifischen Adsorption von der Solkonzentration und von der relativen Adsorbensmenge läßt sich auf die durch die Adsorption der hochdispersen Anteile bedingte Änderung der Ladungsverhältnisse zurückführen.

5. Es wird darauf hingewiesen, daß die Unabhängigkeit der Adsorption von der Solkonzentration nicht als ein Normalfall der Adsorption hydrophober Kolloide zu betrachten ist. Die Adsorptionskurven hydrophober Kolloide sind je nach Art und Zusammensetzung des Adsorptionssystems im allgemeinen verschiedenartige Kurven und ihr Verlauf wird von mehreren Variablen beeinflußt. Von hervorragender Bedeutung sind die üblichen kolloidchemischen Variablen: der Dispersitätsgrad des Adsorbens, derjenige des Adsorptivs und die relative Menge des Adsorbens.

Absorption und Zerstreuung des Lichtes in hydrophoben Kolloiden. III.*)

Untersuchung des seitlich zerstreuten Lichtes.

Von Fr. B. Gribnau (Deventer, Holland).

(Eingegangen am 14. Oktober 1937.)

1. Einleitung.

Die totale Lichtschwächung (Extinktion) in trüben Medien kann in zwei Teile zerlegt werden, und zwar in die reine Absorption, wobei Strahlungsenergie in Wärme umgesetzt wird (konsumptive Absorption) und weiter in den Lichtverlust zufolge der Zerstreuung (konservative Absorption). Wir wollen uns ausschließlich auf das sogenannte Tyndallicht[1]) beschränken. Die Bestimmung der Extinktion ist verhältnismäßig einfach. Dazu muß man die folgenden Größen kennen: das Verhältnis der Intensitäten des durchgelassenen und des auffallenden Lichtes, die Schichtdicke und die Konzentration der untersuchten Lösung. Die Messung des Tyndallichtes in Flüssigkeiten ist auch schon öfters Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Der größte Teil der Ergebnisse hat nur qualitative Bedeutung.

Die ältesten Untersuchungen rühren her von W. de W. Abney und C. R. Festing[2]), P. Compan[3]), A. Hurion[4]), W. Spring und Lobry de Bruyn[5]). In Zusammenhang mit unserer Arbeit haben diese hauptsächlich nur historischen Wert. Von kolloidchemischer Seite wurde eine Antwort gesucht auf die Frage: Zeigt eine gegebene Flüssigkeit überhaupt Tyndalleffekt, in Zusammenhang mit der Möglichkeit, eine Flüssigkeit so weit zu reinigen, daß keine Spur von Tyndallicht mehr übrig bleibt. Besonders Spring und Lobry de Bruyn haben sich viel Mühe gegeben, um sogenanntes „optisch leeres" Wasser herzustellen[6]).

Einige Untersucher, u. a. Steubing[7]) und Mecklenburg[8]), verwendeten bei ihren Ver-

*) Abhandlung II siehe Fr. B. Gribnau, Kolloid-Z. **82**, 15 (1938).

[1]) J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. London **17**, 223 (1868).

[2]) W. de W. Abney und C. R. Festing, Proc. Roy. Soc. **40**, 378 (1886).

[3]) P. Compan, C. R. Acad. Sci. **128**, 1226 (1889).

[4]) A. Hurion, C. R. Acad. Sci. **112**, 1431 (1889).

[5]) W. Spring und Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 153, 233 (1899); **19**, 339 (1900); **23**, 155 (1904); **24**, 297 (1905); **25**, 32 (1906); **29**, 163 (1910).

[6]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (Dresden und Leipzig 1924), Kap. II; P. Wolski, Kolloid-Beih. **13**, 137 (1921).

[7]) W. Steubing, Ann. Physik **26**, 329 (1908).

[8]) Mecklenburg und Valentiner, Kolloid-Z. **14**, 173 (1913); **15**, 149 (1914); **16**, 97 (1917).

suchen ein konvergentes Lichtbündel, dessen schmalster Teil in die Flüssigkeit gebracht wurde. Ein konvergentes Lichtbündel aber ist im allgemeinen für eine photometrische Untersuchung ungeeignet, jedenfalls ist es eine unangenehme Komplikation, obwohl die Lichtintensität dadurch erhöht wird. Darum zieht man in der Regel ein paralleles Bündel vor, dessen Intensitätsverteilung bei gutem Diafragmieren genügend gleichmäßig ist; außerdem ist es in diesem Falle viel leichter, genau die Größe des betrachteten, beleuchteten Volumens anzugeben. In den meisten Lehrbüchern findet man eine Beschreibung eines von Mecklenburg und Valentiner konstruierten Tyndallmessers, welches in vielen Hinsichten große Ähnlichkeit zeigt mit einem Apparat, der von H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom[9]) im Jahre 1908 für ihre Untersuchung der kritischen Trübung gebaut wurde. Die drei Aufstellungen von H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Mecklenburg und Valentiner und von Wilke und Handovsky[10]) haben folgendes Gemeinschaftliches: die Intensität des Tyndallichtes wird in einer Richtung senkrecht zum Lichtbündel mit der Intensität des auffallenden Lichtes verglichen. Zu diesem Zwecke wird darum auf irgendeine Weise ein Teil des Hauptlichtstromes seitwärts gelenkt und mittels einer Kombination von Nikols derartig abgeschwächt, daß es ebenso hell wird wie das Tyndalllicht.

Die Untersuchung von Kamerlingh Onnes und Keesom können wir hier weiter außer Betracht lassen. Die Ergebnisse, die man mit dem Tyndallmeter erzielt hat, sind vom kolloidchemischen Standpunkt nicht sehr wichtig. Bei den Messungen von Mecklenburg und Valentiner wurde die Größe des betrachteten beleuchteten Volumens zu wenig berücksichtigt. Wilke und Handovsky haben versucht, die Breite des Tyndallbündels in Rechnung zu bringen, sie versäumten aber, den Einfluß horizontaler oder vertikaler Verschiebungen der Küvette zu bestimmen. Auch sind diese Messungen nicht mit monochromatischem Lichte ausgeführt; höchstens wurden dann und wann Farbfilter verwendet.

2. Experimentelle Methodik.

a) Sämtliche Lichtmessungen wurden verrichtet mit dem Monochromator-Pyrometer, wie dieses von L. S. Ornstein, Frl. G. Eymers und D. Vermeulen[11]) konstruiert ist. Dieses Pyrometer mit verschwindendem Glühdraht gründet sich auf dasselbe Prinzip, das auch schon von anderen angewandt wurde, hat aber den Vorteil größerer Lichtstärke und besserer Spektralreinheit. Dies wird dadurch erreicht, daß sie statt farbiger Filter oder eines Spektroskopen, wie ihre Vorgänger das taten, ein Doppelmonochromator nach van Cittert[12]) gebrauchten. Das Monochromator-Pyrometer zeichnet sich durch seine vielseitige Verwendbarkeit aus. Schon in der genannten Publikation von L. S. Ornstein c. s. wurde u. a. gezeigt, daß dieses Instrument sich für die Ausführung von Reflexions- und Absorptionsmessungen sehr gut eignet; bei ihren Messungen erzielten sie eine Durchschnittsgenauigkeit von 1 Proz. Der größte Vorteil des Monochromator-Pyrometers besteht in dem großen Bereich, der direkt gemessen werden kann. Man kann Intensitätsverhältnisse von 1 bis 10^5 damit bestimmen; mit der thermoelektrischen oder photographischen Methode würde das eine mühsame Arbeit sein. Mit Recht durften sie dann auch schreiben:

„Die spektralpyrometrische Methode liefert, wie ohne weiteres klar ist, ein wichtiges Hilfsmittel für Messungen bei Lichtzerstreuung in trüben Medien, besonders durch seine Eigenschaft, große Intensitätsverhältnisse bequem meßbar zu machen."

b) Bei der Messung des seitlich zerstreuten Lichtes (Tyndallichtes) hatten wir die Absicht, zu bestimmen, welche Fraktion des auffallenden Lichtes senkrecht zu dessen Richtung zerstreut wird.

Ein vertikales, paralleles Lichtbündel fiel in derartiger Weise auf eine rechtwinklige Glasküvette (Leybold-Küvette), daß das Bündel gerade diejenige Wand der Küvette streift, die dem Pyrometer zugewandt ist. Die Küvette wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ganz gefüllt und mit einem länglichen Glasplättchen bedeckt, um Reflexionsfehler zufolge der Meniskusbildung zu vermeiden. Dieses Glasplättchen hatte zwei aufstehende Ränder, die gerade gegen die Küvette anpaßten, so daß wir es leicht über der Küvette hin- und herschieben konnten, während diese doch abgeschlossen bleibt. Die Abmessungen der Küvette waren 1:3:5 cm; die Länge des Deckglases war gut 6 cm. Die eine Hälfte dieses verschiebbaren Deckglases war mit schwarzem Papier beklebt, die andere Hälfte

[9]) H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Versl. Acad. Amsterdam **16**, 667 (1908).

[10]) Wilke und Handovsky, Ann. Physik **42**, 1145 (1913).

[11]) L. S. Ornstein, Frl. J. Eymers und D. Vermeulen, Z. Physik **75**, 575 (1932).

[12]) P. H. v. Cittert, Rev. d'Opt. **2**, 57 (1923).

hatte auf der Seite eine Millimeterskala. Man kann nun dem Deckglas einen derartigen Stand geben, daß kein Licht in die Küvette hineindringt und durch eine kleine Verschiebung kann man ein Lichtbündel von bekannter Breite in die Flüssigkeit hineindringen lassen. Außerdem muß man noch feststellen, in welcher Tiefe unter der Flüssigkeitsoberfläche gemessen wird. Der Glühdraht des Pyrometerlämpchens wird dazu auf der Küvettenwand scharf abgebildet, und zwar möglichst dicht unter dem Meniskus, wobei die Messung noch vorgenommen werden kann. Mit Hilfe einer Millimeterskala läßt sich der Abstand zwischen der Oberfläche bis zur Mitte des Glühfadens bestimmen. Der Monochromator-Pyrometer wird auf jene Seitenwand der Küvette, die vom Lichtbündel gestreift wird, scharf eingestellt und deren Oberflächenhelligkeit gemessen. Die Genauigkeit läßt sich durch Ausführung von Helligkeitsmessungen in Abhängigkeit der Breite des in die Küvette hineindringenden Bündels und durch Messungen in verschiedenen Abständen von der Flüssigkeitsoberfläche vergrößern. Die Ergebnisse werden in einer Kurve zusammengestellt und daraus kann der Wert, der für die Berechnungen angewendet wird, abgenommen werden.

Es war unsere Absicht, die Intensität des zerstreuten Lichtes als Fraktion der Intensität des auffallenden Lichtes zu bestimmen. Diese letzte Intensität muß also noch gemessen werden. Dazu bringt man an Stelle der Küvette ein weißes Plättchen (Magnesiumoxyd), und zwar senkrecht zu dem parallelen Lichtbündel. Die Helligkeit dieser weißen Fläche läßt sich mit dem Pyrometer bestimmen. Der diffuse Reflexionskoeffizient des Magnesiumoxyds ist bekannt, wir können also aus der gemessenen Oberflächenhelligkeit die Intensität des auffallenden Bündels berechnen.

3. Berechnung der Ergebnisse.

Wir betrachten ein Oberflächenelement dF der Küvettenwand, worauf der Pyrometer scharf eingestellt wurde. Die Breite des einfallenden Bündels sei B; das durchleuchtete Volumen, welches betrachtet wird, ist also $B \cdot dF$. Die Zahl der Teilchen, welche Licht beiträgt, ist folglich $N \cdot B \cdot dF$. Die Strahlung eines Teilchens pro sehr kleinem Raumwinkel $d\omega$, senkrecht zur Einfallsrichtung, nennen wir $i \cdot d\omega$. Die Oberfläche der Pyrometerlinse sei O, der Abstand der Küvettenwand bis zur Pyrometerlinse sei R und jener von dieser Linse bis zum Glühfaden des Pyrometerlämpchens r. Von dem durchleuchteten Volumen fällt auf die Linse also die Strahlung: $N \cdot B \cdot dF \cdot i \cdot \frac{O}{R^2}$. Hierbei wird angenommen, daß in dem kleinen Raumwinkel $\frac{O}{R^2}$ die Strahlung isotrop ist. Die Helligkeit des von der Linse entworfenen Bildes df wird also:

$$P_s = \frac{N \cdot B \cdot dF \cdot i \cdot \frac{O}{R^2}}{df \cdot \frac{O}{r^2}} = N \cdot B \cdot i.$$

Die Größe P_s läßt sich pyrometrisch bestimmen. Auf die diffus reflektierenden weißen Plättchen (s. o.) fällt ein paralleles Lichtbündel mit einer Intensität I_0; der Albedo σ von Magnesiumoxyd ist bekannt. Die Totalstrahlung des weißen Plättchens beträgt also $I_0 \cdot \sigma$. In der Normalrichtung ist die Intensität des diffus reflektierten Lichtes j_0 und unter einem Winkel ϑ mit der Normalen $j = j_0 \cdot \cos \vartheta$. Folglich ist:

$$I_0 \cdot \sigma = 2\pi \int_0^{\pi/2} j_0 \cdot \sin \delta \cdot \cos \delta \cdot d\delta,$$

und

$$j_0 = \frac{I_0 \cdot \sigma}{\pi}.$$

Die Oberflächenhelligkeit P_w bestimmen wir wieder mit dem Pyrometer.

$$P_w = \frac{j_0 \cdot \cos \delta \cdot dF \cdot \frac{O}{R^2}}{\cos \delta \cdot df \cdot \frac{O}{r^2}} = \frac{I_0 \cdot \sigma}{\pi}.$$

Schließlich bekommen wir also:

$$\frac{P_s}{P_w} = \frac{\pi \cdot N \cdot B \cdot i}{I_0 \cdot \sigma}$$

und daraus:

$$\frac{i}{I_0} = \frac{\sigma}{\pi \cdot N \cdot B} \cdot \frac{P_s}{P_w}.$$

Diese Formel ist jedoch noch nicht vollständig, wir haben nämlich die Absorption noch nicht berücksichtigt. Auf der Höhe in der Küvette, wo die Messung stattfindet, ist die Intensität des einfallenden Lichtes nicht mehr I_0, sondern $I = I_0 \cdot e^{-k \cdot cd}$. In dem Tyndallbündel selbst wird das Licht auch abgeschwächt. Diese Lichtschwächung können wir wie folgt in Rechnung bringen: Wir betrachten einen sehr kleinen Teil $dx \cdot dF$ des strahlenden Volumens; hiervon tritt nach außen:

$$N \cdot i \cdot dF \cdot dx \cdot e^{-k \cdot c \cdot x},$$

im ganzen also:

$$N \cdot i \cdot dF \int_0^B e^{-k \cdot c \cdot x} \cdot dx.$$

Wir finden jetzt:

$$P_s = N \cdot i \int_0^B e^{-k \cdot c \cdot x} \cdot dx = N \cdot i \frac{1 - e^{-k \cdot c \cdot B}}{k \cdot c},$$

und die Endformel lautet:

$$\frac{i}{I_0} = \frac{\sigma \cdot k \cdot c}{\pi \cdot N} \cdot \frac{e^{k \cdot c \cdot d}}{1 - e^{-k \cdot c \cdot B}} \cdot \frac{P_s}{P_w}.$$

Auf diese Weise haben wir von einigen Gold-, Selen- und Mastixsolen die Intensität des zerstreuten Lichtes bestimmt.

Die theoretische Formel für die seitliche Zerstreuung können wir der Mie'schen Originalarbeit entnehmen:

$$i = \frac{16 \pi^4 \cdot \varrho^6}{\lambda'^4} \cdot \{|A_1|^2 + |-A_2 - P_1|^2\}.$$

i bedeutet die Intensität, die von einem Teilchen ausgestrahlt wird in einer Richtung senkrecht zu dem einfallenden, parallelen Lichtbündel, dessen Intensität der Einheit gleich ist[13]). In Tabelle I sind die theoretischen und experimentellen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle I. $i/I_0 \cdot 10^{14}$.

2ϱ	$\lambda = 5000$	5250	5500	6000	6500
			Berechnet für Goldsole		
40	11,2	17,8	23,2	13,3	6,3
60	109	188	258	158	78,2
80	455	914	1173	930	455
100	1077	2622	3090	3554	1854
			Gefunden		
49	17,4	29,6	59,6	49,4	23,7
64	65	129	243	210	112
82	114	170	313	391	375
96	340	650	1370	1990	1296
			Berechnet für Selensole		
60	22,8	18,0	14,4	9,5	6,6
80	129,4	103,5	84,6	54,4	37,8
100	486,4	398,8	327,5	223,7	155,8
120	1231	1063	924	653,5	484,3
150	3160	2987	2743	2303	1765
			Gefunden		
76	78,0	68	57,8	41	28
86	94,2	—	84,5	77,3	47,9
112	300	337	510	580	413
140	425	422	718	1350	1084
			Berechnet für Mastixsole		
60	0,91	—	0,61	0,42	0,31
100	14,7	—	10,5	8,08	6,36
120	34,2	—	25,7	20,3	15,5
180	203	—	161	135	121
			Gefunden		
—	3,53	—	1,69	1,49	1,17
124	30,2	—	19,3	15,5	12,6
220	226	—	177	162	118

[13]) Fr. B. Gribnau, Diss. (Utrecht 1935), 85.

Bei den hochdispergierten Solen gibt es eine sehr befriedigende Übereinstimmung; bei den gröberen aber kann man nur bei den großen Wellenlängen noch einige Übereinstimmung entdecken. Bei einem Vergleich der Zahlen für die kürzeren Wellenlängen stellt sich heraus, daß sowohl für Gold wie für Selen die gefundenen Werte unter den theoretischen bleiben. Es war zu erwarten, daß bei den groben Suspensionen die Übereinstimmung nicht mehr so schön sein würde, da die Isodispersität hier verloren geht und man folglich Durchschnittswerte findet. Jedoch ist die Abweichung bei den kurzen Wellenlängen damit noch nicht geklärt. Möglich ist, daß genaue Messungen unter verschiedenen Winkeln mit der Einfallsrichtung des Lichtes Aufschluß hierüber geben können.

4. Anwendungen.

a) Extinktions- und Strahlungsmessungen sind nicht nur für die Prüfung optischer Theorien, sondern auch noch für andere Zwecke zu verwerten. In der Rayleigh'schen Formel kommt u. a. die Teilchengröße vor; man würde also durch Intensitätsmessungen des Tyndallichtes die Teilchengröße bestimmen können. Mecklenburg[14]) hat versucht, dafür eine praktische Methode zu entwickeln. Wenn man alle konstanten Größen zusammenfaßt, läßt die Rayleigh'sche Formel sich wie folgt schreiben:

$$H = k \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda'^4}.$$

Die Konzentration des Sols $C = N \cdot V$; $H =$ die Intensität des seitlich zerstreuten Lichtes; $V =$ das Volumen eines Teilchens; $N =$ die Teilchenzahl pro Volumeneinheit; $\lambda' =$ die Lichtwellenlänge im Dispersionsmedium; $k =$ eine Konstante.

Werden nun zwei Sole, die dieselbe Konzentration, aber einen verschiedenen Dispersitätsgrad haben, verglichen, so ergibt sich:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{H_1}{H_2} \cdot \frac{\lambda_1^4}{\lambda_2^4}.$$

Wenn V_1 also in irgendeiner Weise bestimmt wird, läßt sich mit Hilfe dieser Formel V_2 berechnen. Mecklenburg fand auf diese Weise einen Wert, der mit dem aus der Diffusionsgeschwindigkeit ermittelten übereinstimmt. Bechhold und Hebler[15]) wie auch Owe[16]) fanden hingegen keine Übereinstimmung. Jedenfalls ist

[14]) W. Mecklenburg, Kolloid-Z. **16**, 97 (1915).
[15]) Bechhold und Hebler, Kolloid-Z. **31**, 70 (1922).
[16]) Owe, Kolloid-Z. **32**, 73 (1923).

dies nur eine relative Methode, weil immer mit einem Standardsol verglichen werden muß, dessen Teilchengröße auf anderem Wege bestimmt worden ist. Überdies ist zu beachten, daß die Rayleigh'sche Formel in der Voraussetzung abgeleitet ist, daß die Teilchen in bezug auf die Lichtwellenlänge sehr klein sind. Für den allgemeinen Fall sind die Mie'schen Formeln anzuwenden.

Es ist jedoch möglich, aus einer Messung der Intensität des zerstreuten Lichtes als Funktion der Intensität des einfallenden Lichtes direkt die Teilchengröße zu berechnen, wenn man annimmt, daß nur die Rayleigh-Strahlung berücksichtigt werden muß. (Mit anderen Worten: die erste elektrische Partialwelle aus der Mie'schen Theorie; die Größen u_1, v_1 und w_1 sind gleich eins zu setzen. Vgl. unsere vorige Abhandlung in Kolloid-Z. **77**, 289, 1936.) Diese Voraussetzung besagt, daß die Teilchen unendlich klein sind in bezug auf die Wellenlänge des Lichtes. Es empfiehlt sich also, mit langwelligem Lichte zu arbeiten.

b) Auch Extinktionsmessungen können bis zu einem gewissen Grade Aufschluß über die Teilchengröße geben. Wenn die Gültigkeit der Mie'schen Theorie einmal nachgewiesen ist und also die Absorptionsspektra einer Reihe von Teilchengrößen bekannt sind, kann man das experimentell gefundene Absorptionsspektrum z. B. eines Goldsols mit den bekannten Spektren vergleichen und feststellen, mit welchem Spektrum der Reihe die beste Übereinstimmung besteht oder zwischen welchen beiden es liegt. Daraus kann man dann auf den Teilchenradius schließen.

Teorell[17]) hat versucht, in einer anderen Weise einen Zusammenhang zwischen der Extinktionskurve und dem Dispersitätsgrad aufzufinden. Dazu führt er den „Dispersitätsquotienten" (*DQ*) ein; d. h. die Beziehung zwischen den Extinktionskoeffizienten für Licht einer kleinen und einer großen Wellenlänge. Bei gröberen Solen werden die Extinktionskurven immer flacher; es liegt also auf der Hand, daß das *DQ* für hochdispergierte weiße Sole einen größeren Wert als für gröbere hat. Nun hat sich herausgestellt, daß das *DQ* für Sole mittleren Dispersitätsgrades fast immer linear mit der Teilchengröße variiert. Wenn dieser Zusammenhang bekannt ist, läßt sich die Teilchengröße durch eine *DQ*-Bestimmung berechnen. Wir bezweifeln es jedoch, ob diese Methode je praktisch verwendbar sein wird. Besonders bei gefärbten Solen ist der Zusammenhang zwischen dem *DQ* und der Teilchengröße viel komplizierter, was Teorell übrigens selber zugesteht.

c) Die Mie'schen Formeln geben den richtigen Zusammenhang zwischen Extinktion und Strahlung eines definierten, heterogenen Mediums und den optischen Konstanten des dispergierten Stoffes. Wenn man nun von den bekannten optischen Konstanten ausgeht, kann also Extinktion und Strahlung berechnet werden[18]).

Wir wollen der Frage nachgehen, ob umgekehrt aus Extinktions- und Strahlungsmessungen von definierten kolloiden Lösungen die optischen Konstanten des dispergierten Stoffes zurückzufinden sind. Wäre dies möglich, dann könnte man also aus derartigen Messungen an kolloiden Systemen den komplexen Brechungsindex und damit n und k des dispergierten Stoffes bestimmen.

Wir betrachten die folgenden Formeln:

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} Im(-A_1 - A_2 + P_1). \quad (1)$$

$$i = \frac{16\pi^4 \cdot \varrho^6}{\lambda'^4} \{|A_1|^2 + |-A_2 - P_1|^2\}. \quad (2)$$

K, i und ϱ sind experimentell bestimmt; λ', die Wellenlänge im Medium, ist bekannt. A_1, A_2 und P_1 sind komplexe Zahlen und u. a. Funktionen des komplexen Brechungsindex. Um eine Berechnung zu ermöglichen, setzen wir voraus, daß die Teilchen klein sind hinsichtlich der Wellenlänge; in diesem Falle überwiegt A_1 in dem Maße, daß A_2 und P_1 außer Rechnung gelassen werden können. Die Formeln (1) und (2) gehen dann über in:

$$K = \frac{6\pi}{\lambda'} \cdot Im(-A_1). \quad (3)$$

$$i = \frac{16\pi^4 \cdot \varrho^6}{\lambda'^4} \cdot |A_1|^2. \quad (4)$$

Wir setzen $A_1 = x + i \cdot y$; dann gibt (3) sofort y. Aus (4) finden wir $(x^2 + y^2)$, wobei also A_1 bekannt ist. Diese Berechnung wurde für Gold, Selen und Mastix durchgeführt. Die Ergebnisse findet man in Tabelle II.

Tabelle II.

Sol	2ϱ	λ'	i	K	A_1
Gold	50	487	23,7	$13 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8196 - 0{,}33587 \cdot i$
Selen	76	487	28	$2{,}31 \cdot 10^{-3}$	$0{,}57630 - 0{,}05968 \cdot i$
Mastix	120	487	13	$1{,}43 \cdot 10^{-4}$	$0{,}10021 - 0{,}00370 \cdot i$

Für die erste, elektrische Partialwelle gilt:

$$A_1 = u_1 \frac{m'^2 - v_1}{m'^2 + 2w_1}. \quad (5)$$

[17]) Teorell, Kolloid-Z. **54**, 58, 150 (1931).

[18]) Fr. B. Gribnau, Kolloid-Z. **77**, 289 (1936).

u_1, v_1 und w_1 sind komplexe Funktionen von α und m'. Für sehr kleine Teilchen sind u_1, v_1 und w_1 gleich eins. In unserem Falle dürfen wir das annäherungsweise auch noch für v_1 und w_1 annehmen, da diese als Glieder i. H. auf m'^2 vorkommen. Für u_1, welche Größe als Faktor vorkommt, dürfen wir das aber nicht tun. Denn eine geringe Abweichung von u_1 übt einen wichtigen Einfluß aus auf das Endergebnis. Die Größe u_1 ist unabhängig von der Art des Stoffes. Für u_1 gilt nach Mie:

$$u_1 = i \cdot \frac{3}{2\alpha^3} \cdot \frac{I'_1(\alpha)}{K'_1(-\alpha)} \text{ und } \alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda'}.$$

Hieraus berechnen wir nachstehende Werte:

	u_1
Gold	$1{,}0281 - 0{,}0237 \cdot i$
Selen	$1{,}0500 - 0{,}0872 \cdot i$
Mastix	$0{,}9625 - 0{,}3184 \cdot i$

Auf Grund der gemachten Voraussetzungen folgt aus (5):

$$m'^2 = \frac{2A_1 + u_1}{u_1 - A_1}. \qquad (6)$$

A_1 und u_1 sind bekannt, also läßt sich m'^2 berechnen. Wir weisen noch darauf hin, daß bei Mastix die Formel (5) sich ändert in:

$$R(A_1) = R(u_1)\frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2}.$$

R = „reeller Teil von ...".

Mastix hat im sichtbaren Spektrum einen Absorptionskoeffizienten gleich Null; m'^2 ist also reell. $m^2 = m'^2 \cdot 1{,}333^2$.

Wir finden nun für m bei der Wellenlänge 6500 Å:

Gold	$n(1 - i\cdot\varkappa) = m =$	$0{,}44 - i\cdot 3{,}12$	$0{,}41 - i\cdot 3{,}54$
Selen	$m =$	$2{,}88 - i\cdot 0{,}051$	$2{,}90 - i\cdot 0{,}13$
Mastix	$m =$	$1{,}55$	$1{,}56$

Auf ganz anderem Wege sind die Werte in der dritten Spalte experimentell bestimmt worden.

Wir haben hiermit gezeigt, daß es möglich ist, die optischen Konstanten verschiedener Stoffe aus Extinktions- und Strahlungsmessungen an ihren kolloiden Lösungen zu bestimmen. Wenn man derartige Messungen an hochdispergierten Systemen vornimmt, werden die Ergebnisse an Genauigkeit gewinnen. Die Strahlungsmessungen sind dann jedoch nicht mehr visuell auszuführen. Ein Vorteil dieser Methode ist auch noch, daß als Dispersionsmedium nicht nur Wasser geeignet ist. Im Prinzip ist jedes Medium, dessen Brechungsindex bekannt ist und worin man ein lyophobes Sol herstellen kann, für diese Art Messungen geeignet.

Zusammenfassung.

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß die Miesche Theorie sowohl für Metallsole wie auch für die weißen oder gefärbten Nichtmetallsole die Erscheinungen richtig erklärt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist sehr befriedigend, speziell für die hochdispergierten Sole, die am besten der Anforderung von Isodispersität entsprechen. Bei den gröberen Suspensionen findet man im allgemeinen einen Durchschnittswert.

Der universelle Charakter dieser Theorie ergibt sich auch noch aus folgenden Beispielen: Savostianova[19]) untersuchte natürlich und künstlich gefärbtes Steinsalz. Es stellte sich heraus, daß die Mie'sche Theorie auf das System Na—NaCl in Anwendung gebracht, die Erscheinungen zum größten Teil erklären konnte. Senftleben und Frl. Benedict[20]) haben dargelegt, daß leuchtende Kohlenstofflammen als trübe Medien betrachtet werden müssen und daß die Mie'sche Theorie darauf anwendbar ist.

Wir verweisen noch auf die Untersuchung von H. Rinde[21]) über die Intensität des Tyndalllichtes von Goldsolen im Ultraviolett. Rinde hat diese Intensität an Goldsolen von verschiedenen Teilchengrößen gemessen, die nach der Keimmethode hergestellt worden waren. Die Ergebnisse wurden jedoch nicht mit der Theorie verglichen, denn Rinde ist der Meinung, daß die von Mie gefundenen Reihen für kurze Wellenlängen schlecht konvergieren. Er kommt zu der unrichtigen Schlußfolgerung, daß die Mie'sche Rechenmethode in diesem Spektralgebiete nicht anwendbar ist. Es handelt sich jedoch ausschließlich um die Beziehung zwischen dem Teilchenradius und der Wellenlänge; ist ϱ sehr klein hinsichtlich λ, so genügt es, wenn man nur wenige Partialwellen nimmt. Wird diese Beziehung ungünstiger, d. h.: bekommt ϱ einen mit λ vergleichbaren Wert, so muß eine größere Zahl Partialwellen berücksichtigt werden, was die Berechnung sehr kompliziert und schließlich unmöglich macht[22]). Wenn man sich auf hochdispergierte Systeme beschränkt, dann ist die Theorie auch hier anwendbar. Weiter wollen wir noch die Frage beantworten, ob diese Untersuchungen zu unserer Kenntnis über die Kolloiddynamik beitragen können, m. a. W. kann man mit Hilfe

[19]) Savostianova, Z. Physik **64**, 262 (1930).
[20]) Senftleben und Benedict, Kolloid-Z. **26**, 97 (1920).
[21]) H. Rinde, Kolloid-Z. **69**, 1 (1934).
[22]) G. Jobst, Ann. Physik **76**, 863 (1925).

dieser Untersuchungen einiges über die elektrische Doppelschicht lernen? Der Ausgangspunkt aller Betrachtungen war folgendes Bild:

Kügelchen des reinen, dispergierten Stoffes schweben im Dispersionsmedium (Wasser), und es hat sich herausgestellt, daß wir mit dieser einfachen Vorstellung nicht zu einem Widerspruch zwischen Theorie und Experiment kommen. Hieraus dürfen wir schließen, daß bei der Absorption und Zerstreuung des Lichtes in hydrophoben Kolloiden in dem von uns untersuchten Spektralgebiet die Doppelschicht sich nicht geltend macht. Dies versteht sich auch, denn die Doppelschicht ist sehr dünn in bezug auf den Teilchenradius; außerdem bildet sie keine zusammenhängende Bedeckung eines fremden Stoffes um das Teilchen, sondern besteht aus lokalisierten Flecken, d. h. hier und dort befindet sich eine ionogene Gruppe. Wird das Teilchen, das in Hinsicht auf die Wellenlänge sehr klein ist, vom Lichte getroffen, dann ist es begreiflich, daß die elektrische Doppelschicht sich nicht geltend macht. Es ist also möglich, daß Messungen mit Licht von sehr kleiner Wellenlänge in dieser Hinsicht mehr Erfolg haben werden. Jedoch läßt sich dann die Mie'sche Theorie nicht mehr anwenden.

* * *

Der Verfasser ist den Herren Prof. Dr. L. S. Ornstein und Prof. Dr. H. R. Kruyt für mannigfaltige Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, II.

Die Viskosität der Na-Stearatlösungen in Gegenwart von Kresolen.

Von E. Angelescu und V. Ciortan.[1])

(Aus der Universität Bukarest.) (Eingegangen am 12. November 1937.)

Einer von uns hat in Gemeinschaft mit D. M. Popescu in einer früheren Arbeit[2]) gezeigt, daß die Kurven, welche die Veränderlichkeit der Viskosität der Seifenlösungen als Funktion der Konzentration des o-Kresols darstellen, schematisch aus zwei bestimmten Teilen aufgebaut sind[3]). Der eine Teil zeigt ein genau hervortretendes Maximum, der andere eine fast lineare Veränderlichkeit der Viskosität. Der Teil mit dem Maximum ist von uns als charakteristisch für Systeme angesehen worden, die kolloide Teilchen mit der Fähigkeit zu starker Solvatation enthalten, und ihre Form ist durch die Hypothese von Wo. Ostwald erklärt worden, die annimmt, daß die kolloiden Teilchen durch die Einwirkung des Kresols eine Dispergierung erleiden und daß bei dieser Dispergierung die Viskosität durch ein Maximum geht, das wahrscheinlich auf einem Optimum der Solvatation beruht. Was die lineare Veränderlichkeit der Viskosität anbelangt, so ist sie von uns als charakteristisch für die Systeme erklärt worden, die molekular dispergiert sind. Eine ähnliche Veränderlichkeit der Viskosität beobachtet man in verdünnten Seifenlösungen und sogar in konzentrierten, die aber entweder in Gegenwart großer Kresolmengen oder bei hohen Temperaturen untersucht wurden. Wir haben damals eingehend die Beobachtungen diskutiert, die uns zu dieser Hypothese geführt haben, wir wollen sie nicht wiederholen.

In der Hoffnung, andere Tatsachen beizubringen, die fähig sind, die Kolloidchemie der mit Kresol versetzten Seifen zu klären, haben wir unsere Versuche über das Na-Stearat fortgesetzt, da es eine der interessantesten Seifen ist. Hinsichtlich des Na-Stearats haben wir gezeigt, daß die Viskositätskurve den Kurven anderer Seifen vollständig analog ist unter der Bedingung, daß die Bestimmungen bei so hoher Temperatur ausgeführt werden, daß Gelatinierung vermieden wird. Da sich die veröffentlichten Tatsachen nur auf eine einzige Stearatkonzentration (0,2 n) in Gegenwart eines einzigen Kresols (ortho) stützten, haben wir diese Versuche vervollständigt, indem wir den Einfluß der Stearatkonzentration und die Wirkung anderer Kresole (meta und para) untersuchten. Die vergleichende Untersuchung der isomeren Kresole bietet die Möglichkeit einer Erklärung ihres Verhaltens, indem sie erlaubt, genau festzustellen, welche die Eigenschaft ist, die auf die Viskosität ihren Einfluß ausübt.

Wir haben in den folgenden Tabellen die experimentellen Ergebnisse aufgezeichnet. Die Bestimmungen sind in einem Ostwald-Viskosimeter ausgeführt worden, und die Werte η stellen

[1]) Übersetzt von K. Popp (Dresden).

[2]) E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247 u. 336 (1930).

[3]) Siehe besonders Fig. 18, loc. cit. [2]), S. 339.

I. Orthokresol.

Tabelle I. Na-Stearat 0,1 n.

Nr.	O-Kresolkonz. Proz.	η 60°	η 50°
1	—	1,22	1,25
2	1,369	1,26	1,28
3	2,610	1,31	1,34
4	4,976	1,40	1,42
5	7,510	1,52	1,57

Tabelle II. Na-Stearat 0,15 n.

Nr.	O-Kresolkonz. Proz.	η 60°	η 50°
1	—	1,33	1,36
2	1,349	1,46	1,64
3	2,703	1,47	1,50
4	5,062	1,57	1,62
5	7,654	1,73	1,79
6	9,993	1,94	2,05

Tabelle III. Na-Stearat 0,175 n.

1	—	1,40	1,44
2	0,643	1,57	1,95
3	1,328	1,74	2,41
4	1,723	1,69	2,15
5	2,597	1,60	1,71
6	3,852	1,61	1,65
7	4,989	1,66	1,70
8	7,575	1,85	1,91
9	9,953	2,10	2,23

Tabelle IV. Na-Stearat 0, 2n.

1	—	1,46	1,48
2	0,598	1,89	2,76
3	1,070	2,21	4,00
4	1,310	2,46	4,71
5	1,575	2,26	3,87
6	2,121	2,06	2,86
7	2,586	1,94	2,44
8	3,174	1,80	1,95
9	4,361	1,77	1,81
10	5,075	1,79	1,86
11	7,532	2,02	2,10
12	10,393	2,36	2,53

Tabelle V. Na-Stearat 0,225 n.

1	—	1,598	1,603
2	0,642	2,55	4,69
3	1,316	3,62	9,18
4	1,795	3,52	7,92
5	2,727	2,49	3,59
6	3,926	2,06	2,34
7	5,098	2,01	2,11
8	7,668	2,25	2,37
9	9,962	2,55	2,74

Tabelle VI. Na-Stearat 0,25 n.

1	—	1,805	—
2	0,628	3,91	—
3	1,331	6,36	—
4	1,750	6,64	—
5	2,634	4,17	—
6	3,964	2,72	—
7	5,140	2,39	—
8	7,596	2,53	—
9	10,068	2,86	—

die Beziehung zwischen der Durchlaufszeit der Lösung und der des Wassers bei gleicher Temperatur dar.

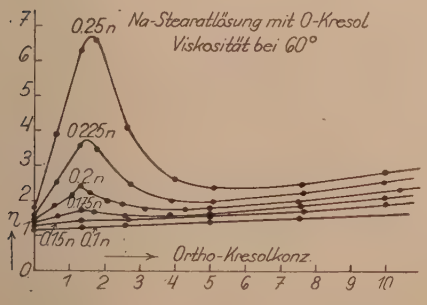


Fig. 1

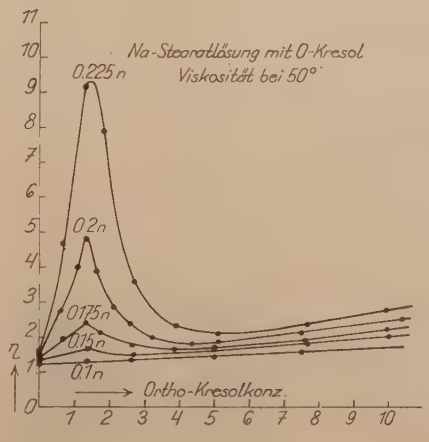


Fig. 2

II. Metakresol.

Tabelle VII. Na-Stearat 0,1 n.

Nr.	M-Kresolkonz. Proz.	η 60°	η 50°
1	—	1,196	1,209
2	0,587	1,230	1,250
3	0,623	1,226	1,253
4	0,872	1,245	1,305
5	1,19	1,259	1,307
6	1,321	1,267	1,308
7	2,472	1,309	1,331
8	4,901	1,418	1,469
9	7,302	1,648	1,774
10	9,448	—	—

Tabelle VIII. Na-Stearat 0,125 n.

Nr.	M-Kresolkonz. Proz.	η 60°	η 50°
1	—	1,253	1,265
2	0,515	1,289	1,331
3	1,004	1,353	1,549
4	1,311	1,366	1,548
5	2,573	1,392	1,453
6	4,927	1,517	1,584
7	7,615	1,855	2,027
8	9,745	—	—

Tabelle IX. Na-Stearat 0,15 n.

1	—	1,309	1,329
2	0,588	1,410	1,602
3	0,860	1,515	1,987
4	0,983	1,565	2,134
5	1,314	1,627	2,303
6	1,508	1,644	2,267
7	2,511	1,567	1,797
8	4,936	1,668	1,783
9	7,495	2,045	2,307
10	9,327	2,430	2,820

Tabelle X. Na-Stearat 0,175 n.

1	—	1,375	1,396
2	1,383	2,174	4,130
3	1,682	2,188	3,947
4	2,601	1,964	2,746
5	4,461	1,859	2,120
6	6,967	2,250	2,621
7	9,352	2,688	3,195

Tabelle XI. Na-Stearat 0,2 n.

1	—	1,458	1,527
2	0,853	2,718	5,933
3	1,299	3,538	9,698
4	1,710	3,829	10,308
5	1,905	3,710	9,635
6	2,491	3,130	6,048
7	4,806	2,380	2,972
8	5,113	2,450	2,998
9	7,321	2,799	3,401
10	9,288	3,188	3,877

Tabelle XII. Na-Stearat 0,225 n.

1	—	1,567	—
2	1,226	5,799	21,546
3	1,715	6,835	26,294
4	2,655	5,353	13,951
5	5,045	3,291	4,616
6	7,399	3,505	4,474
7	9,554	3,845	4,781

Die Prüfung der Tabellen und der Diagramme zeigte, daß die mit Na-Stearat erhaltenen Ergebnisse vollständig mit denen übereinstimmen, die schon für die anderen Seifen veröffentlicht wurden, nur sind sie genauer und regelmäßiger. Für die isomeren Kresole ist das qualitative Verhalten das gleiche, sie ergeben Viskositätskurven mit Maximum für ziemlich konzentrierte Stearat-

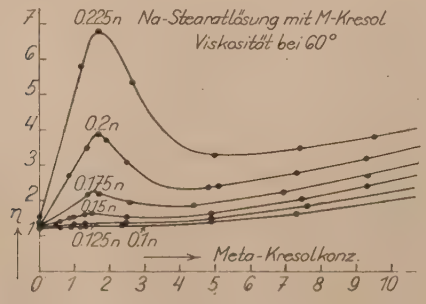


Fig. 3

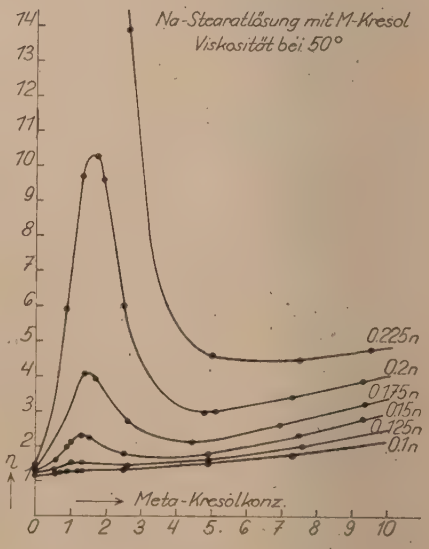


Fig. 4

III. Parakresol.

Tabelle XIII. Na-Stearat 0,1 n.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	η 60°	η 50°
1	—	1,196	1,209
2	1,012	1,255	1,333
3	1,382	1,271	1,352
4	2,618	1,317	1,352
5	5,038	1,432	1,502
6	8,003	1,696	1,867
7	10,116	2,043	2,307

Tabelle XIV. Na-Stearat 0,125 n.

Nr.	P-Kresolkonz. Proz.	η 60°	η 50°
1	—	1,255	1,267
2	1,323	1,418	1,806
3	1,488	1,430	1,809
4	1,953	1,430	1,699
5	2,612	1,426	1,568
6	4,686	1,535	1,630
7	6,999	1,809	2,033
8	9,074	2,115	2,443

Tabelle XV. Na-Stearat 0,15 n.

1	—	1,309	1,329
2	1,324	1,734	2,872
3	1,626	1,805	3,022
4	2,513	1,730	2,363
5	4,840	1,799	2,052
6	7,425	2,186	2,586
7	9,395	2,476	2,960

Tabelle XVI. Na-Stearat 0,175 n.

1	—	1,375	1,396
2	1,370	2,515	6,040
3	1,671	2,670	6,663
4	2,584	2,408	4,398
5	4,155	2,107	2,774
6	6,727	2,450	3,040
7	9,455	2,938	3,623

Tabelle XVII. Na-Stearat 0,2 n.

1	—	1,451	1,527
2	1,222	3,787	12,146
3	1,495	4,759	17,986
4	1,905	5,119	19,459
5	2,332	4,724	14,817
6	2,663	4,380	12,168
7	5,640	2,952	4,145
8	8,312	3,394	4,408
9	11,147	3,640	4,499

Tabelle XVIII. Na-Stearat 0,225. n

1	—	1,561	—
2	1,283	7,285	36,397
3	1,975	10,654	sehr groß
4	2,622	9,273	44,956
5	4,914	4,619	8,167
6	7,442	4,295	6,059
7	9,677	4,357	5,698

lösungen, aber es sind sehr bemerkenswerte quantitative Unterschiede vorhanden: die Wirkung des Parakresols ist stärker als die des Metakresols und die Wirkung dieses ist stärker als die des Orthokresols (Fig. 7).

Der Einfluß der Temperatur wirkt sich sehr merklich aus, selbst bei 50 und 60°, und er ist

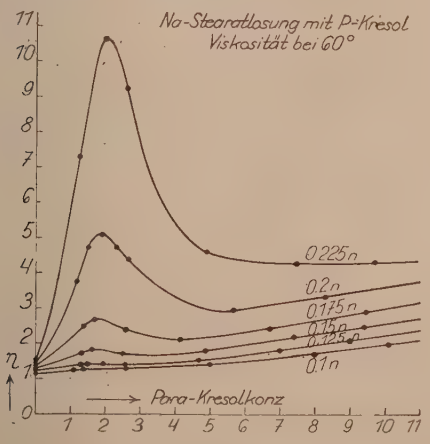


Fig. 5

um so entschiedener, je höher der Wert der Viskosität ist.

Der Einfluß der Stearatkonzentration macht sich in dem Sinne geltend, daß man erst von einer bestimmten Konzentration an ein Maximum erhält, und das Maximum liegt um so höher, je stärker die Konzentration ist.

Um eine Gesamtansicht über den Konzentrationseinfluß der Seife zu haben, sind in Fig. 8 die Kurven vereinigt, die bestimmten Kresolkonzentrationen entsprechen. Wir haben als charakteristische Kresolkonzentrationen folgende ausgewählt: 0, 1,3, 2,5, 5, 7,8 und 9,9 Proz. Für die Bestimmungen, die diesen Konzentrationen nicht genau entsprachen, haben wir die entsprechenden Viskositätswerte graphisch interpoliert.

Für die nichtkresolischen Lösungen (Fig. 8a) ist der Konzentrationseinfluß sehr gering, und die Veränderlichkeit der Viskosität verläuft linear; eine Erhöhung der Temperatur um 10° beeinflußt die Viskosität nicht merklich. Um den Konzentrationseinfluß auf das spezifische Volumen der Stearate besser erkennen zu lassen, haben wir dieses nach der Formel von Einstein-Hatschek $[\eta = \eta_0 (1 + K\varphi)]$ berechnet, indem

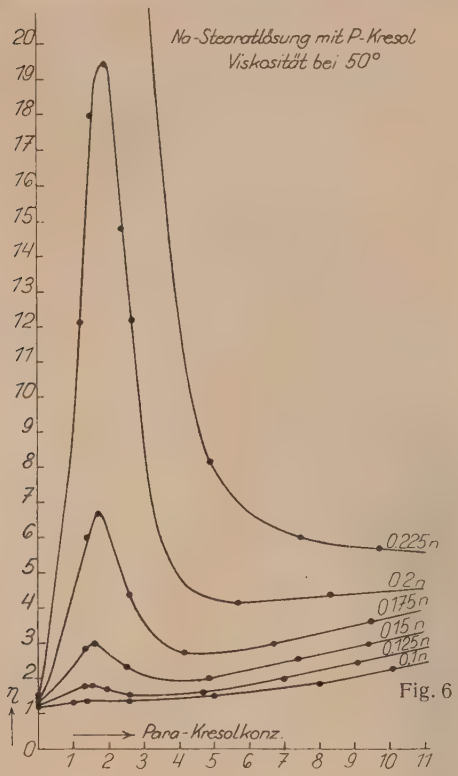


Fig. 6

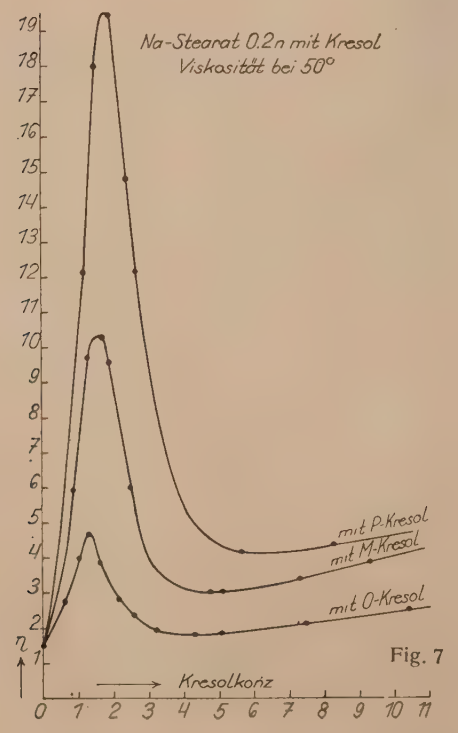


Fig. 7

wir $K = 4{,}5$ setzten, und wir haben die Ergebnisse erhalten, die in Tabelle XIX verzeichnet sind. Das spezifische Volumen des festen Stearates wurde mit Hilfe eines Pyknometers unter Xylol bestimmt.

Die Überprüfung der Tatsachen, die in Tabelle XIX verzeichnet sind, zeigt, daß sich das spezifische Volumen in Beziehung zur Stearatkonzentration anfänglich langsamer, später schneller vergrößert. Zum Beispiel tritt bei einer Konzentrationserhöhung um 25 Proz. (von 0,1 n auf 0,125 n) eine Erhöhung des spezifischen Volumens um 2,1 Proz. ein, während bei einer

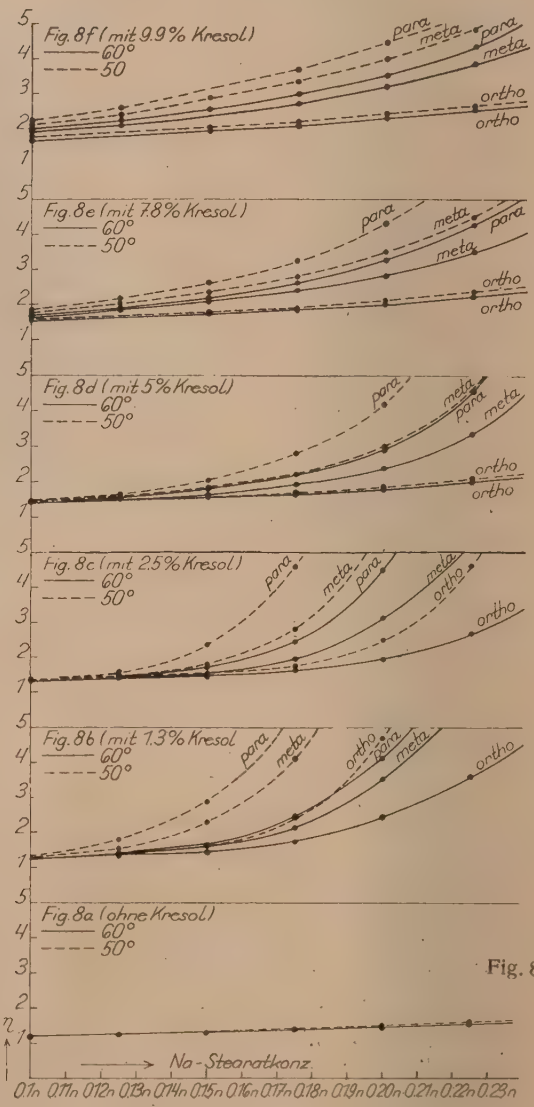


Fig. 8

Tabelle XIX.
Spezifisches Volumen des Na-Stearats in wässeriger Lösung, bei 60° und 50°.

Temp.	Na-Stearat-Konzentration	Relatives Volumen ccm	Spezif. Volumen (V_s) ccm	Spezif. Volumen fest (V_0) ccm	$\frac{V_s - V_0}{V_0} = a$
60°	0,1 n	4,35	1,42	0,962	0,47
	0,125 n	5,55	1,45	0,962	0,51
	0,15 n	6,87	1,49	0,962	0,54
	0,175 n	8,22	1,53	0,962	0,59
	0,2 n	11,18	1,82	0,962	0,89
	0,225 n	13,00	2,00	0,962	1,08
50°	0,1 n	4,44	1,45	0,941	0,53
	0,125 n	5,77	1,50	0,941	0,53
	0,15 n	7,31	1,55	0,941	0,60
	0,175 n	8,66	1,61	0,941	0,71
	0,2 n	11,50	1,88	0,941	0,99
	0,225 n	—	—	0,941	—

Erhöhung um nur 12,5 Proz. (von 0,2 n auf 0,225 n) eine Erhöhung des spezifischen Volumens um 9,9 Proz. eintritt, d. h. eine fünfmal größere.

Was den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Volumen anlangt, so ist festzustellen, daß er für die schwachen Konzentrationen geringer ist als für die starken. Man gelangt zu denselben Schlüssen, wenn man die letzte Spalte der Tabelle XIX vergleicht, welche den Hydratationsgrad angibt $\left(\frac{V_s - V_0}{V_0}\right)$.

Die Beziehung $\frac{\eta - 1}{c}$, die nach Staudinger unabhängig von Konzentration und Temperatur sein sollte, varriiert in gleichem Sinne wie das spezifische Volumen.

Für die kresolischen Lösungen ist die Veränderlichkeit der Viskosität als Funktion der Seifenlösung nicht mehr linear. Für die Lösungen, die 1,3 Proz. Kresol enthalten (Fig. 8b) steigt die Viskosität langsam mit der Konzentration bis 0,15 n, aber bei den höheren Konzentrationen wächst sie schneller. Die Gestalt der Kurven stimmt völlig mit der der Viskositätskurven eines stark lyophilen Soles überein.

Der Wirkungsunterschied zwischen den drei isomeren Kresolen, der für die schwachen Konzentrationen unbedeutend ist, wird für die starken Konzentrationen beträchtlich, vor allem bei 50°. Auch der Einfluß der Temperatur ist für diese Lösungen sehr stark.

In dem Maße, wie sich die Kresolkonzentration erhöht (Fig. 8c, d usw.), wird der Einfluß der Normalität der Seife auf die Viskosität weniger ausgesprochen, und die Gestalt der Kurven entfernt sich mehr und mehr von der der Viskositätskurven eines lyophilen Kolloids. Bei einem Gehalt von 9,9 Proz. Kresol (Fig. 8f) wird die Veränderlichkeit der Viskosität allmählich wieder linear und ihre Gestalt wird derjenigen analog, welche die Viskositätskurven einer Lösung von molekularer Dispersion aufweisen. Eine Veränderung der Temperatur um 10° macht sich weniger bemerkbar als eine Konzentrationserhöhung des Kresols.

Diese Feststellungen stehen in vollkommener Übereinstimmung mit der Hypothese, daß die Kresole eine fortschreitende Dispergierung der kolloiden Teilchen bewirken, sie gleichzeitig stark solvatisierend. Man kann zugunsten dieser Hypothese ein Argument beibringen, indem man die spezifischen Volumen der Seife in Lösung nach der Formel von Einstein-Hatschek berechnet. Wir haben diese Berechnung nur für die stark kresolischen Lösungen (die mehr als 5 Proz. Kresol enthalten) durchgeführt, d. h. für Lösungen, die eine fast lineare Veränderlichkeit der Viskosität aufweisen, weil in diesem Falle die Gültigkeit der Formel ihre größte Wahrscheinlichkeit hat. Die in Tabelle XX aufgezeichneten Werte verstehen sich bei einer Temperatur von 60°.

Die Angaben der Tabelle XX können nicht ganz genau sein, nicht nur wegen der möglichen Unanwendbarkeit der Formel von Einstein-Hatschek, sondern auch weil man den Wert η_0, die Viskosität des Dispersionsmittels, nicht kennt. Zur Berechnung des spezifischen Volumens haben wir $\eta_0 = 1$ gesetzt, d. h. wir haben vorausgesetzt, daß die Viskosität des Dispersionsmittels der des Wassers bei derselben Temperatur gleich ist. Jedoch ist die Viskosität des Dispersionsmittels bestimmt von der des Wassers verschieden und ist eine Funktion der Kresolkonzentration. Um eine Anschauung über die Veränderlichkeit der Viskosität des Dispersionsmittels in Abhängigkeit von der Kresolkonzentration zu gewinnen, haben

wir auch die Viskosität der wässerigen Lösungen der drei Kresole bestimmt; die Ergebnisse gibt Tabelle XXI wieder. Wegen der beschränkten Löslichkeit der Kresole in Wasser haben wir nur einen sehr beschränkten Konzentrationsbereich untersuchen können.

Tabelle XX.
Spezifisches Volumen des Na-Stearats in Lösung, in Gegenwart von Kresol, bei 60°.

Kresolkonzentration	Isomere	Na-Stearatkonzentration 0,1 n	0,125 n	0,15 n	0,175 n	0,2 n	0,225 n
5 Proz.	ortho	3	—	3	3	3,02	3,40
	meta	3,10	3,10	3,36	4	5,30	7,74
	para	3,28	3,34	4,70	5,22	7,20	12,12
7,8 Proz.	ortho	4	—	4	4	4,05	4,40
	meta	5,08	5,26	5,73	6,20	7,10	9
	para	5,50	5,63	6,25	7,24	9	11,45
9,9 Proz.	ortho	5	—	5	5	5	5,40
	meta	7	7,20	7,75	8	8,8	10,03
	para	7,96	8,10	8,24	9,15	10,08	11,70

Tabelle XXI. Viskosität der wässerigen Kresollösungen, bei 60° und 50°.

O-Kresolkonz. Proz.	η 60°	50°	M-Kresolkonz. Proz.	η 60°	50°	P-Kresolkonz. Proz.	η 60°	50°
0,912	1,002	1,012	0,737	1,002	1,012	0,993	1,008	1,020
1,303	1,008	1,017	1,125	1,008	1,019	1,247	1,010	1,021
1,556	1,012	1,021	1,467	1,017	1,021	1,504	1,014	1,026
2,044	1,022	1,035	1,948	1,020	1,028	2,047	1,021	1,031
2,537	1,028	1,040	2,475	1,024	1,040	2,465	1,028	1,048
2,75	1,031	1,044	2,855	1,032	1,048	2,667	1,038	—
2,922	1,034	1,048	2,992	1,036	—	2,888	1,046	—
3,374	1,036	—						

Aus diesen Bestimmungen können wir keinerlei sichere Schlüsse hinsichtlich der Viskosität des Dispersionsmittels ziehen, insbesondere nicht für die stark kresolischen Lösungen, weil wir die Konzentration des Kresols im Dispersionsmittel nicht kennen. In der Tat ist das in dem System vorhandene Kresol zwischen dem Stearat und dem Dispersionsmittel nach einem uns unbekannten Gesetze aufgeteilt. Jedoch rechtfertigen die in Tabelle XXI verzeichneten Zahlen bis zu einem gewissen Grade die Vereinfachung, indem wir $\eta_0 = 1$ setzten: Die Viskosität der wässerigen Kresollösungen ist von der des Wassers bei derselben Temperatur wenig verschieden und steigt langsam mit der Kresolkonzentration. Man kommt für gesättigte Kresollösungen bis zu einer Viskositätserhöhung von etwa 4 Proz. für 60° und 5 Proz. für 50°. Die Unterschiede zwischen den Viskositäten der Lösungen der drei Kresole sind sehr klein, von der Ordnung der experimentellen Fehlergrenze, so daß man praktisch die Viskositäten der Lösungen derselben Konzentration als gleich betrachten kann.

Die Feststellungen über die Viskosität der wässerigen Kresollösungen verleihen den Zahlen der Tabelle XX einen gewissen relativen Wert, indem sie uns erlauben, einige interessante Schlüsse daraus zu ziehen, was wir im folgenden tun wollen.

Das spezifische Volumen des Stearates ist in kresolischer Lösung größer als in wässeriger Lösung, was durch eine stärkere Lyosorption der Teilchen in Gegenwart von Kresol bewirkt wird. Die Lyosorption wächst für die gleiche Kresolnormalität in der Reihe: ortho < meta < para.

Beim Vergleich der spezifischen Volume, für die verschiedenen Konzentrationen des Stearates berechnet, stellt sich heraus, daß ihre Werte für Orthokresol von der Konzentration (von 0,1 bis 0,2 n) unabhängig sind. Die Unabhängigkeit des spezifischen Volumens von der Konzentration legt die Vermutung nahe, daß die Dispersion des Stearates von 5 Proz. Orthokresol an molekular ist und die Lyosorptionshüllen so klein sind, daß die Teilchen freie Beweglichkeit haben. Das Fehlen eines gegenseitigen Einflusses der Teilchen aufeinander gibt der Formel von Einstein-Hatschek ihre Gültigkeit. Nur für sehr hohe Konzentrationen beobachtet man eine Vergrößerung des spezifischen Volumens in Lösung, die wahrscheinlich auf einen gegenseitigen Einfluß der Teilchen zurückzuführen ist.

Die anderen Kresole (meta und para) zeigen für niedrige Stearatkonzentrationen ungefähr eine Konstanz des spezifischen Volumens, aber der Wert dieses wächst darauf schnell mit der

Konzentration. Man kann diese Veränderlichkeit des spezifischen Volumens erklären entweder durch die Annahme, daß die Dispergierung des Stearates für alle Konzentrationen über 5 Proz. Kresol nicht molekular ist oder daß die Lyosorptionshüllen der Stearatmoleküle so groß sind, daß sie sich selbst in verdünnten Lösungen gegenseitig beeinflussen. Wahrscheinlich ist, daß beide Ursachen zusammenwirken, weil die Verlagerung der Viskositätsminima je nach den experimentellen Bedingungen zugunsten der ersten Hypothese spricht, während die ungeheure Vergrößerung des Viskositätsmaximums in Gegenwart von Meta- und Parakresol bei Auftreten einer sehr starken Solvatation auch die zweite Hypothese einleuchtend macht.

In der Tat ist für dieselbe Stearatkonzentration das Viskositätsminimum gegen die stärkeren Kresolkonzentrationen hin verlagert in der Ordnung: ortho<meta<para. Nun beobachtet man dieselbe Verlagerung des Minimums sowohl bei Temperaturabstieg als auch bei einer Erhöhung der Stearatkonzentration, das heißt bei zwei Ursachen, die, indem sie die Dispergierung vermindern, größere Mengen Kresol notwendig machen, um das Dispersionsmaximum zu erreichen. Dies bedeutet, daß für die Isomeren meta und para die Molekulardispersion nur in Gegenwart größerer Kresolmengen verwirklicht werden kann als für das Orthoisomere.

Anderseits verursacht die starke Solvatation in Gegenwart von Meta- und Parakresol, daß die kresolischen Seifenteilchen, selbst von molekularer Dispersion, so groß sind, daß sie sich in Lösung gegenseitig beeinflussen; dieser Einfluß wirkt sich als eine Veränderung des spezifischen Volumens aus, berechnet nach der Formel von Einstein-Hatschek. Dieser Schluß wird durch eine interessante Tatsache bestärkt, die man bei den Viskositätsminima feststellen kann. An genügend verdünnten Stearatlösungen beobachtet man, daß die Viskositätskurven bei verschiedenen Temperaturen (von 20—60°) für ein bestimmtes Kresol und eine bestimmte Stearatkonzentration in der Gegend der Minima einander sehr nahe liegen; dies bedeutet, daß die Temperatur in diesem Gebiet einen sehr schwachen Einfluß auf die Viskosität ausübt. Diese Feststellung steht mit der Hypothese in Übereinstimmung, daß die Teilchen im Viskositätsminimum in einen derartig einfachen und stabilen Zustand gekommen sind, der gewiß dem der Molekulardispersion entspricht.

Bei konzentrierten Stearatlösungen beobachtet man einen immer stärker ausgesprochenen Einfluß der Temperatur auf die Viskositätsminima. Dieser Einfluß verstärkt sich nicht nur mit der Konzentration des Stearats, sondern auch mit der Isomerie des Kresols in der Ordnung: ortho<meta<para, d. h. in der Ordnung der wachsenden Lyosorption. Wegen der Lyosorption sind die Teilchen, die auf die Viskosität einwirken, gegen Änderungen der experimentellen Bedingungen sehr empfindlich (Temperatur, Konzentration); sie zeigen folglich eine ziemliche Komplexität nicht nur im Gebiet der Kolloiddispersion, sondern auch in dem der Molekulardispersion. Diese Komplexität kann übrigens auch deutlich gemacht werden durch die Veränderlichkeit des spezifischen Volumens des Stearates als Funktion der Kresolkonzentration (s. Tabelle XX). Obgleich die Ergebnisse wegen der Unmöglichkeit, den Wert η_0 genau festzulegen, weniger sicher sind, so sind sie doch genau genug, um zu bestätigen, daß das spezifische Volumen der Stearate mit der vorhandenen Kresolmenge wächst, selbst für Lösungen, die ein Dispersionsmaximum erreicht haben (sogar eine Molekulardispersion eingeschlossen). Folglich fährt das Kresol, selbst in Konzentrationen, die 5 Proz. überschreiten, fort, sich auf den Stearatmolekülen festzusetzen und so in Lösung befindliche molekulare Komplexe zu bilden. Wenn die Felder der Stearatmoleküle gesättigt sind, ist die Löslichkeitsgrenze des Kresols erreicht, und es löst sich nicht mehr in der Seifenlösung.

Der Vergleich zwischen der Wirksamkeit der drei isomeren Kresole gibt uns die Möglichkeit, die erhaltenen Ergebnisse in die allgemeine Theorie einzureihen, die Wo. Ostwald über die Rolle der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Polarisation bei der Bestimmung der physikochemischen Eigenschaften kolloider Systeme und vor allem der Lyosorption aufgestellt hat. Die Wirkung der Kresole auf die Viskosität von Natriumstearatlösungen nimmt in demselben Sinne zu wie ihre dielektrischen Konstanten und ihre elektrischen Momente. In Tabelle XXII sind einige Angaben über die Konstanten der drei Isomeren zusammengestellt.

Auf Grund ihres elektrischen Momentes lagern sich die Kresolmoleküle um die kolloiden Seifenteilchen herum, die ebenfalls geladen sind, und verursachen deren Solvatation und Veränderung des Dispersionsgrades. Dieser Zustand wird gegenüber Konzentrations- und Temperaturbedingungen sehr empfindlich sein, was der Versuch vollkommen bestätigt.

Die Tatsache, daß die wässerigen Lösungen der drei Isomeren ungefähr dieselbe Viskosität aufweisen (Tabelle XXI), während die Kresole in

Tabelle XXII.

Isomere	Dielektr.-Konst.[4])	Elektrisch. Dipolmoment × 10^{18} D.u.G.[5])	J.W.W.[6])	M.u.S.[7])
ortho	6,02	1,41	1,44	1,57
meta	9,68	1,54	1,60	1,75
para	9,91	1,57	1,64	1,81

Gegenwart von Stearat den Lösungen ganz verschiedene Viskositäten aufzwingen, macht die Hypothese wahrscheinlich, daß die Anordnung der Dipole um die Seifenteilchen derartig ist, daß das elektrische Moment der Molekülmassen (Massenmomente, Wo. Ostwald) für das Meta- und das Paraisomere merklich erhöht ist[8]).

Diese Hypothese steht mit den Erfahrungen Jencic's[9]) über das Verhalten der drei Kresolisomeren gegenüber Natriumstearat in vollkommener Übereinstimmung, ebenso mit den Angaben verschiedener Autoren[10]) über die Assoziation der Kresole in flüssiger Lösung.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Veränderlichkeit der Viskosität von Natriumstearatlösungen in Gegenwart der drei isomeren Kresole (o, m, p) untersucht, je nachdem die experimentellen Bedingungen geändert wurden. Die erhaltenen Ergebnisse führen zu folgenden Tatsachen:

1. Das qualitative Verhalten der drei Isomere ist das gleiche: Die Kresole veranlassen für stärker konzentrierte Natriumstearatlösungen Viskositätskurven mit Maximum. Das Viskositätsmaximum wächst in der Ordnung: ortho< meta<para.

2. Die Erhöhung der Anfangskonzentration des Stearates verursacht ein wesentliches Ansteigen des Viskositätsmaximums.

3. Der Temperatureinfluß prägt sich sehr entschieden aus, vor allem für Lösungen mit hohen Viskositätswerten.

4. Das spezifische Volumen der Stearate ist in kresolischen Lösungen größer als in wässerigen, was eine stärkere Lyosorption der Teilchen in Gegenwart von Kresol anzeigt.

5. Die Lyosorption wächst für dieselbe Kresolnormalität in der Reihe: ortho<meta<para.

6. Die Wirkung der Kresole auf die Viskosität der Natriumstearatlösungen wächst in gleichem Maße wie ihre Dielektrizitätskonstanten und elektrischen Momente.

Diese Befunde geben die Möglichkeit, die Wirkung der drei isomeren Kresole einzureihen in die allgemeine Wo. Ostwald'sche Theorie über die Rolle der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Polarisation bei der Bestimmung der physikochemischen Eigenschaften, vor allem der Lyosorption kolloider Systeme. Die großen Unterschiede, die zwischen der Wirkung der Isomeren beobachtet wurden, sind durch folgende Hypothese erklärbar: Die Anordnung der Dipole rings um die Seifenteilchen herum ist derart, daß die elektrischen Massenmomente (Wo. Ostwald) für die Meta- und Paraisomeren merklich erhöht sind.

[4]) R. Kerr, Philos. Mag. (7) **3**, 330 (1927), nach Landolt-Börnstein-Tabellen.

[5]) Donle und Gehrckens, Z. physik. Chem., Abt. B **18**, 316 (1932).

[6]) J. W. Williams, Physik. Z. **29**, 174 u. 683 (1928), nach Z. physik. Chem., Abt. B **2**, 10, spez. 23 (1929).

[7]) C. P. Smith und S. O. Morgan, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1030 (1928), nach P. Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929).

[8]) L. Ebert, Z. physik. Chem. **113**, 1 (1924).

[9]) Jencic, Kolloid-Z. **42**, 168 (1927).

[10]) J. T. Hewitt und Th. F. Winmill, J. chem. Soc. **91**, 441 (1907); Chem. Zbl. **1907**, I, 1573; J. Scheiber, Angew. Chem. **46**, 503 (1933).

Über das Hydrosol des ferromagnetischen Eisenoxyds.[1])

Von Tominosuke Katsurai. (Eingegangen am 30. Oktober 1937.)

(Aus The Institute of Physical and Chemical Research, Tokyo.)

1. Die Herstellung des Magnetits $FeO \cdot Fe_2O_3$ ist schon von manchen Forschern untersucht worden, doch scheint die Herstellung des Magnetitsols noch nicht gelungen zu sein. Letzthin habe ich Hydrosole des Magnetits mittels Ultraschallwellen erhalten und möchte hier einige Bemerkungen über diesen Versuch machen.

Das Prinzip der Herstellung ist einfach: Der Niederschlag von $FeO \cdot Fe_2O_3$ wurde nach der Leforte'schen Methode erhalten[2]). Der Nieder-

[1]) Die Ultraschallwellenbehandlung wurde in Prof. Kinoshita's Laboratorium zu Tokyo Kôgyô Daigaku (Tokyo, Technische Hochschule) ausgeführt. Ich spreche Herrn Prof. M. Kinoshita und Herrn K. Yoshioka für ihre freundliche Hilfe herzlichen Dank aus.

[2]) Vgl. L. A. Welo und O. Baudisch, Philos. Mag. (7) **3**, 397 (1927). T. Katsurai, Kolloid-Z. **71**, 170 (1935); **80**, 291 (1937).

schlag wird wiederholt mit Wasser gewaschen, bis er frei von Alkali wird. Eine Portion des Niederschlags wird in ein Proberohr gebracht und eine kleine Menge Wasser hinzugefügt. Das Proberohr wird dann der Wirkung von Ultraschallwellen ausgesetzt. Durch diese Behandlung gelang es mir, Hydrosole von Magnetit zu erhalten. Ein Versuchsbeispiel ist unten angegeben.

Die Bildungsreaktion des Magnetits läßt sich durch folgendes Schema ausdrücken:

$$FeSO_4 + 2\,FeCl_3 + 4\,NH_4OH = FeO \cdot Fe_2O_3 + 4\,NH_4Cl + H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

In eine Flasche von 1 Liter werden 50 ccm 1 n $FeSO_4$ und 150 ccm 1 n $FeCl_3$ gegossen. Unter kräftigem Rühren wird dieser Mischung 500 ccm 1 n NH_4OH (fünfmal mehr als der äquivalenten Menge entspricht) hinzugefügt. Wir erhalten dann sofort den schwarzen Niederschlag von Magnetit. Der Niederschlag ist dicht und sedimentiert sehr schnell. Die klare obere Flüssigkeit wird weggegossen und dann Wasser hinzugefügt. Der Inhalt der Flasche wird gerührt und dann zentrifugiert. Die obere Flüssigkeit wird weggeschüttet und dann wieder Wasser hinzugefügt. Dieses Verfahren ist einige Male zu wiederholen, bis die obere Flüssigkeit frei von Ammoniak gegen Lakmus geworden ist. Eine Portion des Niederschlages wird dann in ein Proberohr von einem Durchmesser von ca. 15 mm gebracht. Dazu wird ca. 10 ccm Wasser zugefügt. Nach 1 Minute Einwirkung der Ultraschallwellen von 530 Kilozykle/Sekunden auf dieses Proberohr erhalten wir ein Magnetit-Hydrosol. Dieses Hydrosol ist 3—4 Tage beständig ohne Zusatz von Fremdsubstanzen.

Dieses Hydrolsol zeigt eine bemerkenswerte Sedimentation im magnetischen Feld. Zur Verfolgung der Sedimentation wurde Lange's Elektromagnet angewendet[3]). Eine kleine Menge vom Sol wird in eine Küvette gegossen und diese auf einen Pol des Elektromagnetes gesetzt (vgl. Fig. 1). Einige Minuten nach der Einschaltung des elektrischen Stroms (Polabstand = 12 mm; Strom = 10 Amp.) findet die Sedimentation deutlich statt. Die Küvette ist durch Abschleifen einer Küvette hergestellt, wie sie für das Zeiss-Pulfrich-Photometer verwendet wird. Es wurde festgestellt, daß diese Form für die qualitative Beobachtung der Sedimentation ganz zufriedenstellend ist.

Die Größe der Teilchen im Sol wurde nicht bestimmt. Sie scheint nicht sehr klein zu sein,

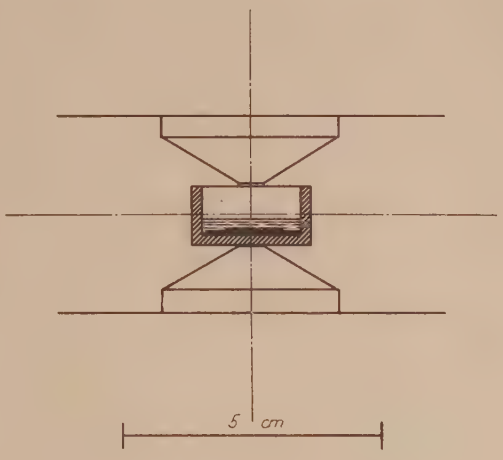


Fig. 1

weil das Filtrat durch Filtrierpapier viel klarer ist als das ursprüngliche Sol. Es könnte von Interesse sein, die Anwendbarkeit dieses Hydrosols zur Untersuchung der magnetischen Struktur zu prüfen[4]).

Wenn die Menge des Ammoniaks kleiner als die äquivalente Menge ist, erhalten wir ein bräunliches Sol, das auch im magnetischen Feld sedimentiert.

2. Als eine Aufgabe der Differentialgleichung der Diffusion unter dem Einfluß äußerer Kraft soll im folgenden eine Differentialgleichung der Diffusion von ferromagnetischem Kolloid in einem magnetischen Feld unten besprochen werden[5]).

Wir denken uns eine zylinderförmige Küvette im magnetischen Feld. Diese Küvette enthält ferromagnetisches Kolloid. Wir nehmen an, daß der Durchmesser der Küvette sehr klein gegen den Durchmesser des Poles ist und daß also die magnetische Feldstärke H nur von dem Abstand x abhängig ist (vgl. Fig. 2). Die durch ein magnetisches Feld verursachte, auf das Dispersoid wirkende mechanische Kraft ist

$$M \frac{dH}{dx},$$

wobei M = das magnetische Moment des Dispersoids ist.

[3]) H. Lange, Physik. Z. **38**, 384 (1937). Vgl. W. Klemm, Magnetochemie **1936**, 30.

[4]) Vgl. F. Bitter, Introduction to Ferromagnetism **1937**, 55.

[5]) Vgl. M. v. Smoluchowski, Physik. Z. **17**, 588 (1916), Gleichung (50).

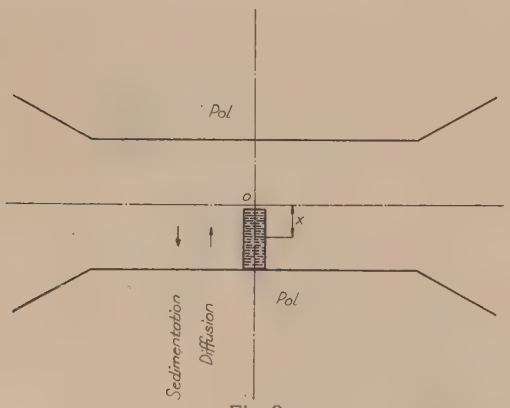


Fig. 2

Wir nehmen an, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit proportional der Kraft ist; dann erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = qM\frac{dH}{dx},$$

wobei q = eine Konstante ist, die Sedimentationskonstante (im magnetischen Feld) genannt werden kann.

Wir erhalten die Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - qM\frac{\partial}{\partial x}\left(c\frac{dH}{dx}\right),$$

oder

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - qM\left(\frac{\partial c}{\partial x}\frac{dH}{dx} + c\frac{d^2H}{dx^2}\right),$$

oder

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\left(qM\frac{dH}{dx}c - k\frac{\partial c}{\partial x}\right) = 0,$$

wobei c = Konzentration, t = Zeit, x = Abstand vom Mittelpunkt des Polabstandes, k = Diffusionskonstante sind.

Wenn $H = 0$ ist, stimmen die Gleichungen mit der der Diffusion überein.

Zusammenfassung.

Es wurde das Hydrosol des ferromagnetischen Eisenoxyds durch Einwirkung von Ultraschallwellen hergestellt.

Unter einigen Voraussetzungen wurde eine Differentialgleichung der Sedimentation und Diffusion des ferromagnetischen Kolloids im magnetischen Feld abgeleitet.

Beiträge zur Kolloidchemie der tetraalkylierten Ammoniumsalze.

Von Wolfgang Ostwald und Helmut Roederer.)*

(Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig.)

(Eingegangen am 21. Dezember 1937.)

A. Einleitung.

Die alkylierten Ammoniumsalze, vor allem die tetraalkylierten Jodide, die sog. „Normalelektrolyte" (P. Walden), verhalten sich in Wasser und anderen Lösungsmitteln mit großer Dielektrizitätskonstante (D.K.) analog den starken Elektrolyten. Sie dissoziieren und sind etwa zu vergleichen mit Kaliumjodid; die freien Basen haben annähernd die gleiche Stärke wie Kali- oder Natronlauge. Gegenüber diesen anorganischen binären Salzen haben sie noch die ausgezeichnete Eigenschaft, sich auch in Lösungsmitteln mit kleiner D.K. zu lösen, jedoch ohne zu dissoziieren. Man beobachtet vielmehr in ihnen verschieden große Assoziationen[1]). Bei Lösungsmitteln mit einer D.K. von etwa 80—5 beobachtet man Assoziationsfaktoren nicht über 2, bei kleinerer D.K. ergeben sich solche von 4—6, z. B. in $CHCl_3$ (D.K. = 4,95) oder unendlich z. B. in CCl_4 (D.K. = 2,16), C_6H_6 (D.K. = 2,26). Diese verschiedenen Assoziationsgrade der Salze können benutzt werden, um einen Querschnitt durch das gesamte Gebiet der nichtwässerigen Lösungsmittel zu legen[2]). Die Solventien können durch ihr Verhalten diesen Salzen gegenüber bezüglich ihrer dissoziierenden Kraft charakterisiert werden. Es gilt die Regel, daß mit abnehmender D.K. des Lösungsmittels der Assoziationsgrad der Normalelektrolyte steigt. In Lösungen von Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Naphthalin, Cyclohexan und ähnlichen, deren D.K. 2,5—3 nicht überschreitet, erhält man stark assoziierte Molekel, in der Tat kolloide Lösungen. Nach kryoskopischen, ebullioskopischen, Dampfdruck- und Leitfähigkeitsmessungen erhält man unendlich große Assoziationsgrade. P. Walden sagt (loc. cit.) „Wir kommen so zu dem Schluß,

*) Unter Benutzung der Dissertation des zweiten Verfassers.

[1]) P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln (Dresden und Leipzig 1923); Kolloid-Z. **27**, 97 (1920); Z. physik. Chem. **94**, 310 und 353 (1919).

[2]) P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen (Leipzig 1924).

daß diese hochpolymeren binären Elektrolyte bzw. typischen Salze beliebig alle Zustände der Molekularkomplexität durchlaufen können, indem man sie aus dem festen kristallinischen Zustand durch geeignete Lösungsmittel in den gelösten Zustand überführt." Von großer Wichtigkeit ist ferner, daß man aus allen diesen Lösungen, falls die Lösungen frisch sind, durch Löslichkeitserniedrigung oder Eindampfen die aufgelösten Salze wieder in unverändertem Zustand und in kristalliner Form zurückgewinnen kann. Es handelt sich also um völlig reversible Auflösungsvorgänge, die nur je nach dem Lösungsmittel zu verschiedenen Lösungsdispersitäten der Salze führen.

Die tetraalkylierten Ammoniumsalze und ihre Lösungen sind durch diese Eigentümlichkeiten auch für den Kolloidchemiker von besonderem Interesse. Es ist schon früher bekannt gewesen, daß ein und derselbe Stoff sich je nach der Art des Lösungsmittels in verschiedenen Dispersitätsgraden auflösen kann. Manche Farbstoffe, Seifen usw. geben in Alkohol bzw. in Wasser-Alkohol-Gemischen höher disperse Lösungen als in reinem Wasser. Gegenüber diesen Stoffen sind die alkylierten Ammoniumsalze von einfacherer Konstitution und wegen ihrer guten Kristallisierbarkeit auch schärfer charakterisiert. Sie bilden nicht wie Farbstoffe und Seifen in Wasser selbst kolloide Elektrolyte, sondern umgekehrt „Normalelektrolyte", die dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz, den Leitfähigkeitsgesetzen usw. gehorchen. Der Dispersitätsbereich, in dem ein und derselbe Stoff nur bei Variation des Lösungsmittels auftritt, ist im Fall dieser Salze ungewöhnlich groß. Er beginnt mit den vollständig dissoziierten Ionen auf der einen Seite und schließt mit nichtgeladenen, typisch kolloiden Teilchen auf der anderen Seite.

Das Verhalten der alkylierten Ammoniumsalze ist ferner ein besonders schönes Beispiel für den Satz, daß der kolloide Zustand keineswegs immer an einen besonders komplizierten Aufbau des chemischen Moleküls geknüpft sein muß. Selbstverständlich gibt es Kolloide, deren charakteristische Teilchengröße durch Hauptvalenzen bestimmt wird (Eukolloide oder Molekülkolloide). Wenn indessen ein einheitlicher Kristall sich reversibel je nach dem Lösungsmittel einmal in Einzelionen, das andere Mal zu „Gitterblöckchen" von kolloiden Dimensionen freiwillig aufteilt, so zeigt dies die grundsätzliche Unabhängigkeit der Zerteilungszustände von der chemischen Beschaffenheit der Moleküle, die im Kristall zusammentreten. Nicht die chemische Kompliziertheit des Molekülbaues, sondern die dielektrischen Beziehungen zwischen Kristall und Lösungsmittel bestimmen in diesen Fällen den Dispersitätsgrad. Man kann also aus dem Vorliegen eines typischen Organosols nicht ohne weiteres schließen, daß der in ihm kolloid gelöste Stoff auch in chemischem Sinne kolloid bzw. „hochmolekular" ist. Ein typisches Organosol kann, wie diese Salze zeigen, auch aus Stoffen mit Molekulargewichten von 369—425 durch spontane Auflösung entstehen, wobei diese Molekulargewichte nicht nur theoretische sind, sondern in wässeriger Lösung unter Berücksichtigung der Dissoziation auch experimentell gefunden werden.

Auch für die Kenntnis der Vorgänge, die sich beim Auflösen von Kristallen abspielen, sind voranstehende Tatsachen also von Interesse. Sie führen unmittelbar zu dem Schluß, daß ein Kristall sich je nach dem Lösungsmittel ganz verschieden fein zerteilen kann.

Voranstehende Besonderheiten der alkylierten Ammoniumsalze legten es nahe, die Eigenschaften der verschiedenen Lösungen, die Vorgänge bei der Auflösung usw. auch unter Heranziehung mehr kolloidchemischer Gesichtspunkte und Methoden etwas näher zu studieren.

B. Experimenteller Teil.

I. Herstellung der Präparate.

Die Salze wurden nach der Reaktion von A. W. Hoffmann[3]) hergestellt, jedoch ergaben die in der Literatur angegebenen Methoden[4]) nur relativ schlechte Ausbeuten oder waren nicht ohne besondere apparative Hilfsmittel durchzuführen. Mit sehr gutem Erfolg wurden dagegen folgende Verfahren angewandt, die gegenüber den z. B. von Walden und Hein angewandten gewisse Abänderungen zeigen.

Herstellung von Tetraisoamylammoniumjodid. Triisoamylamin (Kahlbaum) wurde in stöchiometrischem Verhältnis mit Isoamyljodid und etwas Amylalkohol im Bombenrohr ca. 70 Stunden auf 105° erhitzt. Es ist wichtig hierbei, die Temperatur möglichst konstant zu halten, da bei höherer Temperatur bald merkliche Zersetzung eintritt. Diese Bedingung ließ sich mit Hilfe eines automatischen Temperaturreglers leicht erfüllen. Da in dem Rohr kein sehr hoher Druck auftritt, kann man es etwa bis zu $^3/_4$ füllen. Das erhaltene feste Rohprodukt wurde in heißem Wasser gelöst, mit Kalilauge versetzt, und erhitzt. Die niedriger alkylierten Ammonsalze wer-

[3]) A. W. Hoffmann, Liebigs Ann. **79**, 24 (1851).
[4]) H. Malbot, Ann. Chem. Phys. VI **13**, 506 (1888); P. Walden, Z. physik. Chem. **130**, 508 (1927); **160**, 59 (1932); Fr. Hein und H. Pauling, Z. physik. Chem. Abt. A. **165**, 352 und 358 (1933).

den dabei zersetzt und abgetrieben. Nach dem Abkühlen wurde mit Chloroform extrahiert, und der Extrakt im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das feste Salz wurde dann in möglichst wenig Alkohol gelöst. Darauf wurde portionsweise Äther hinzugegeben, bis keine Trübung mehr auftrat. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser wurde nochmals in Alkohol gelöst und mittels Äther ausgefällt. Durch weitere Reinigung konnte keine Änderung des Schmelzpunktes mehr festgestellt werden. Der Schmelzpunkt lag in Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Werten bei 146,5° C (P. Walden, loc. cit.).

Herstellung von Tetra-n-butylammoniumjodid. Di-n-butylamin wurde mit der berechneten Menge n-Butyljodid und etwas Azeton im Bombenrohr ca. 50 Stunden auf 100° erhitzt. Auch hier ist es wieder wichtig, die Temperatur nicht zu überschreiten. Das Rohprodukt wurde in heißem Wasser gelöst und mit Kalilauge behandelt. Das sich ausscheidende tetraalkylierte Ammonsalz wurde mit Chloroform extrahiert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Es wurde in Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt. Darauf wurde es in Wasser gelöst, von den unlöslichen zu Boden sinkenden Schlieren dekantiert und mit $CHCl_3$ extrahiert. Die $CHCl_3$-Lösung wurde wieder zur Trockene eingedampft und noch einige Male mit Alkohol und Äther wie oben behandelt. Auch hier konnte durch weitere Reinigung keine Änderung des Schmelzpunktes festgestellt werden. Das Produkt besaß einen Schmelzpunkt von 143° C, der mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmt (P. Walden, loc. cit.).

Tetrapropylammoniumjodid wurde aus Tripropylamin und Propyljodid analog dem Tetra-n-butylammoniumjodid hergestellt. Der Reinheitsgrad wurde durch Bestimmung des Jodgehalts geprüft. Der Schmelzpunkt lag über 200° C, wobei sich das Salz schon zersetzte.

Die leicht zugänglichen Salze, Tetramethylammoniumjodid und Tetraäthylammoniumjodid wurden käuflich bezogen und nochmals aus Alkohol—Wasser umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der Methylverbindung lag über 355° C, der der Äthylverbindung bei 290° C[5]). Da diese Verbindung jedoch schon bei 295° C siedete, konnte der Schmelzpunkt nicht exakt bestimmt werden. Die Reinheit der Präparate wurde daher durch Jodbestimmung kontrolliert.

II. Allgemeine Eigenschaften.

a) Nach A. Hantzsch[6]) und P. Walden[7]) haben die Ammoniumverbindungen in Lösung zwei verschiedene Konstitutionen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Form, die in Wasser, Alkohol und anderen guten Ionisationsmitteln vorherrscht, ist das echte Salz, das farblos ist und dem man nach A. Werner folgende Konstitution zuschreibt:

Es steht im Gleichgewicht mit dem gelben bis roten Pseudosalz:

Bei dem Übergang echtes Salz in Pseudosalz erhöht sich also die Wertigkeit des Stickstoffs von 3 auf 5. Während es sich bei der Salzbildung echter Säuren und der Esterbildung von Pseudosäuren um optisch-indifferente Vorgänge handelt, treten bei der Salzbildung von Pseudosäuren, bei der Esterbildung von echten Säuren und bei Übergängen von echten Salzen in Pseudosalze (und umgekehrt) wesentliche optische Veränderungen auf. Dieses optisch verschiedene Verhalten wird nach A. Hantzsch bedingt durch das Auftreten bzw. Verschwinden eines oder mehrerer Bindeelektronen.

Die weißen bzw. farblosen tetraalkylierten Ammoniumjodide bilden in Lösungsmitteln mit großer D.K. farblose Lösungen. In den anscheinend indifferenten Lösungsmitteln mit kleiner D.K. wie z. B. Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform erhält man gelbe bis rote Lösungen. Dagegen geben die Salze in Benzol farblose und farblos bleibende Lösungen, höchstens die Lösung der Propylverbindung wird im Laufe der Zeit schwach gelblich. Dies zeigt, daß die niedrige D.K. des Lösungsmittels nicht allein für den Umlagerungsprozeß verantwortlich gemacht werden kann. Vielmehr sind hier chemische Beziehungen maßgebend, wie die besonders große Umwandlungsgeschwindigkeit in halogenierten Kohlenwasserstoffen (CCl_4, $C_2H_4Cl_2$) zeigt. In der gleichen Weise wird die Umlagerung durch erhöhte Temperatur und Verdünnung begünstigt. Die Umlagerung ist am leichtesten beim Jodid. Sie tritt gar nicht auf bei den Salzen der starken Sauerstoffsäuren, z. B. beim Nitrat, die nur echte Salze bilden.

Die Umlagerungsgeschwindigkeit läßt sich optisch verfolgen. Es wurde die Umwandlung von farblosem Tetraisoamylammoniumjodid in das rote Pseudosalz in einer 2,5proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff durch Bestimmung der Extinktion im Pulfrich'schen Stufenphotometer zeitlich verfolgt. Die gefundenen Werte sind in

[5]) Diese homologe Reihe zeigt also die Eigentümlichkeit einer Abnahme der Schmelzpunkte mit steigendem Molekulargewicht.

[6]) A. Hantzsch, Z. Elektrochem. **29**, 233 (1923); Berl. Ber. **52**, 1544 (1919).

[7]) P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen (Leipzig 1924), 214.

Tabelle I wiedergegeben. Die ersten Messungen (a—c) wurden an Lösungen ausgeführt, die sich bei Zimmertemperatur umlagerten. Nach 90 Stunden wurden die Lösungen verschieden lange Zeit auf 70° C erhitzt und nach dem Abkühlen gemessen.

Es bedeutet in der Tabelle E_{10} die Extinktion bei einer Schichtdicke von 10 mm, $\lambda = 430$ mμ bis 720 mμ bezeichnet die Wellenlänge bzw. die Kennzahl des vorgeschalteten Filters.

Der Verlauf der Extinktionskurven ist in Fig. 1 dargestellt. Die Bedeutung der Einzelkurven geht aus der Tabelle I hervor. Während die echten Salze im sichtbaren Gebiet nur schwach absorbieren, ihre Optima liegen weit im ultravioletten Gebiet [$\lambda = 274$ mμ[8])], absorbieren die Pseudosalze schon sehr stark im violetten. Das Maximum rückt also während der Umwandlung in das Gebiet der längeren Wellen.

Um zu beweisen, daß diese Farbänderungen nicht von der Abspaltung freien Jods herrühren,

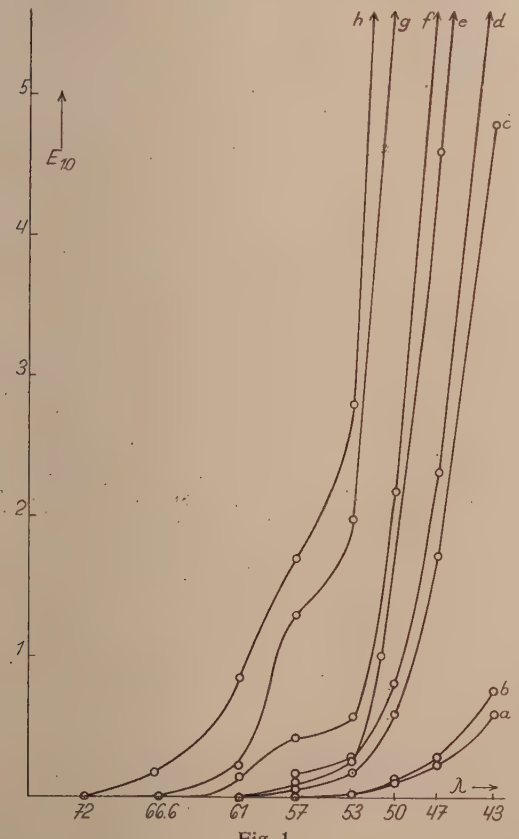


Fig. 1

[8]) S. H. Nawazish-Ali und R. Samuel, Nature London **137**, 72 (1936); Chem. Zbl. **1936**, I, 1844.

Tabelle I.
Änderung der Extinktion von Tetraisoamylammoniumjodid in CCl_4 (2,5 Proz. Lg).

λ mμ	a E_{10} nach $^1/_2$ Std. bei 18° C	b E_{10} nach 5 Stdn. bei 18° C	c E_{10} nach 90 Stdn. bei 18° C	d E_{10} nach 20 Min. bei 70° C u. abkühl.
430	0,611	0,762	4,8	6,3
470	0,228	0,293	1,73	2,32
500	0,111	0,126	0,593	0,835
530	0,023	0,023	0,179	0,285
570	0,023	0,023	0,062	0,164
610	0,009	0,009	0,008	—
666	0,016	0,016	0,00	—
720	0,016	0,016	0,008	—

λ mμ	e E_{10} nach 1 Std. bei 70° C u. abkühl.	f E_{10} nach 2 Stdn. bei 70° C u. abkühl.	g E_{10} nach 3 Stdn. bei 70° C u. abkühl.	h E_{10} nach $6^1/_2$ Stdn. bei 70° C u. abkühl.
430	11,3	15,6	—	—
470	4,6	6,0	15,6	22
500	1,11	2,18	5,73	7,73
530	0,265	0,68	1,98	2,91
570	0,0885	0,42	1,3	1,72
610	—	0,176	0,21	0,85
666	—	0,018	—	0,17
720	—	—	—	—

das durch Zersetzung entstanden sein könnte, wurde Stärke hinzugegeben. Es wurden keine Farbänderungen bemerkt. Ebenso wurde eine Lösung von Tetraisoamylammoniumjodid in Tetrachlorkohlenstoff nach verschieden langer Erhitzung viskosimetriert, wobei keine Viskositätsunterschiede auftraten (s. weiter unten). Viskosimetrisch verhalten sich also beide Modifikationen gleich. Diese Feststellung sei schon hier erwähnt, da wegen der geringen Löslichkeit der farblosen Modifikation in Lösungsmitteln mit kleiner D.K. nur die Pseudoform in größeren Konzentrationen zur Prüfung z. B. der Viskositätsverhältnisse benutzt werden konnte.

b) Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit. In den meisten Solventien ist die Temperaturfunktion der Löslichkeit der Tetraalkylammoniumjodide analog derjenigen der meisten festen Stoffe, d. h. die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Doch findet man auch Systeme mit Mischungslücken. Nach Fr. Hein und H. Pauling[9]) lösen sich die niederen Glieder bis $(C_3H_7)_4NJ$ in Metallalkylen [z. B. in $Zn(C_2H_5)_2$] zu zwei Schichten mit verschiedener Konzentra-

[9]) Fr. Hein und H. Pauling, loc. cit.

tion, während $(C_4H_9)_4NJ$ und $(C_5H_{11})_4NJ$ sich normal verhalten.

In Benzol und Tetrachlorkohlenstoff wurden nun von uns umgekehrte Verhältnisse gefunden. Hier sind es die höheren Glieder (Butyl- und Amyl-Verbindungen), die Mischungslücken aufweisen, während die niederen Glieder praktisch unlöslich sind. Diese Lösungen besitzen eine untere kritische Temperatur, oberhalb derer sich das System entmischt. Eine obere kritische Temperatur, oberhalb derer wieder vollkommene Homogenisierung eintritt, konnte bei den benutzten Lösungsmitteln und bei Atmosphärendruck nicht beobachtet werden.

Versuchsergebnisse über Löslichkeitsverhältnisse.

1. $(C_5H_{11})_4NJ$ in CCl_4. Bis ca. 70° C steigt die Löslichkeit, oberhalb dieser Temperatur tritt eine Entmischung ein; es bildet sich eine konzentrierte obere und eine verdünntere untere Schicht. Beim Abkühlen erhält man wieder eine homogene aber übersättigte Lösung, aus der sich bald Kristalle ausscheiden.

2. $(C_4H_9)_4NJ$ in Benzol. Quantitative Ergebnisse sind in Tabelle II und Fig. 2 zusammengestellt. Das System verhält sich ganz analog dem vorherbeschriebenen.

Tabelle II.
Löslichkeit von $(C_4H_9)_4NJ$ in Benzol.

t°	k_1 Proz.	k_2 Proz.
17	0,1	—
48	0,29	—
58	1,5	—
64	4,4	17,3
70	4,3	18

(t = Temperatur; k_1 und k_2 = Konzentration in Gewichtsprozent der beiden Schichten.)

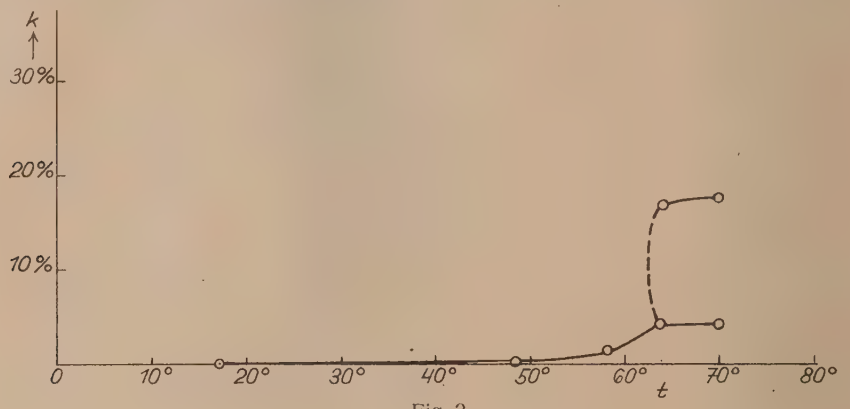


Fig. 2

3. $(C_4H_9)_4NJ$ in CCl_4. Bis ca. 40° C beobachtet man steigende Löslichkeit. Bei dieser Temperatur tritt Entmischung ein, die bemerkenswerterweise bei Abkühlung und monatelangem Stehen nicht wieder verschwindet. Dieses Zweischichtensystem wurde auch bei verschiedenen Temperaturen beobachtet in bezug auf etwa eintretende Änderungen des Volumenverhältnisses der beiden Schichten. Es konnten keine Veränderungen des Verhältnisses festgestellt werden. Wir haben also den bemerkenswerten Fall einer scheinbaren Phasentrennung vor uns, die nur auf einem Wege (durch Erwärmung) erreichbar ist, die aber nicht auf dem entgegengesetzten Wege (bei Abkühlung) wieder verschwindet. Diese Irreversibilität beruht nicht etwa auf der bei höheren Temperaturen eintretenden schneller verlaufenden Umlagerung in die Pseudoform. Die Schichtenbildung beginnt vielmehr sofort nach Auflösung und Erwärmung mit einer Trübung, die nach wenigen Minuten zur Ausbildung zweier flüssiger Phasen führt.

Die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung ist wahrscheinlich folgende. Die Irreversibilität der Schichtenbildung zeigt, daß wir es nicht mit einem normalen Löslichkeitsgleichgewicht zu tun haben. Der Vorgang sieht nur äußerlich so aus wie etwa die Entmischung des Einphasensystems Nikotin—Wasser bei Temperaturerhöhung. Die Irreversibilität zeigt vielmehr, daß bei der Temperaturerhöhung eine neue Komponente gebildet wird, die ebenfalls flüssig ist, indessen chemisch verschieden ist von dem bei niedrigen Temperaturen vorhandenen und gelösten Salz. Diese chemische Änderung der ursprünglichen gelösten Komponente beruht sehr

wahrscheinlich auf der Bildung von Lösungsmittelverbindungen oder Solvaten. Bereits P. Walden und Fr. Hein haben festgestellt, daß bei der Umkristallisation der Amylverbindung aus Benzol derartige „Benzolate" auftreten. Wie später gezeigt wird, folgt auch aus röntgenoskopischen Daten das Auftreten solcher Lösungsmittelverbindungen.

Wir fassen also dieses Entstehen zweier Schichten bei der Erwärmung nicht als eine Löslichkeitserscheinung auf, sondern als die Bildung einer Lösungsmittelverbindung zwischen 40 und 80°, die bei diesen Temperaturen flüssig ist und die zweite flüssige obere Schicht bildet. Bei Zimmertemperatur ist diese obere Schicht in übersättigtem oder unterkühltem Zustande. Die Kristallisation geht so langsam vor sich, daß auch Impfversuche keine Beschleunigung herbeiführten. Nach etwa 8 Tagen beginnen indessen sich langsam Kristalle auszuscheiden, zuweilen von erheblicher Größe (bis zu ca. 5 mm Durchmesser). Schon das Aussehen dieser Kristalle zeigt, daß sie etwas anderes darstellen als das ursprünglich in CCl_4 aufgelöste Salz. Sie bilden farblose bis schwach gelbe quadratische Täfelchen.

III. Spezielle kolloidchemische Eigenschaften.

a) Ältere Beobachtungen. Die theoretischen Molekulargewichte der fraglichen Salze sind: $(CH_3)_4NJ = 201{,}02$, $(C_2H_5)_4NJ = 257{,}08$, $(C_3H_7)_4NJ = 313{,}14$, $(C_4H_9)_4NJ = 369{,}20$, $(C_5H_{11})_4NJ = 425{,}27$.

A. Hantzsch, W. E. S. Turner und P. Walden fanden für einige alkylierte Ammoniumsalze in $CHCl_3$ aus kryoskopischen, ebullioskopischen, osmotischen und Leitfähigkeitsmessungen Molekulargewichte zwischen 1600 und 4500. In anderen Lösungsmitteln wie z. B. C_6H_6, CCl_4, C_6H_{12} und $C_{10}H_8$ wurden nach diesen Methoden unendlich große Molekulargewichte gefunden[10]). Bei diesen Molekulargewichtsbestimmungen ergab sich die weitere Merkwürdigkeit, daß die gefundenen Änderungen der Lösungskonstanten weitgehend unabhängig von der Konzentration der betreffenden Lösungen waren, und zwar auch bei den Lösungsmitteln, die endliche Molekulargewichte ergaben. So gab z. B. nach A. Hantzsch[11]) $(C_3H_7)_4NJ$ in reinstem $CHCl_3$ den Assoziationsgrad $x = 5$ fast unabhängig von der Konzentration. P. Walden stellte nun Versuche an[12]), die kolloide Natur mit Hilfe des Ultramikroskops sowie durch Flockung zu beweisen. Die Ergebnisse waren jedoch negativ. Im Ultramikroskop waren keine Teilchen wahrzunehmen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da es sich hier jedenfalls um stark solvatisierte Systeme handelt, bei denen der Brechungsindex der Teilchen nicht erheblich von dem des Lösungsmittels abweichen wird. Durch Fällung aus Chloroform mit Benzol erhielt Walden sofort reiche Kristallausscheidung. Dieser Versuch spricht ebenfalls nicht dagegen, daß es sich nicht doch um kolloide Lösungen handelt. Auch kristallisierte Eiweiße, Farbstoffe usw. können bei direkter Auflösung Sole geben. Der Versuch zeigt vielmehr, daß die einzelnen assoziierten Teilchen kolloider Größe selbst aus kleinen Kriställchen bestehen, die sich beim Ausfällen dann über das Stadium einer Mosaikstruktur zu größeren Kristallen zusammenlagern.

b) Eigene Meßergebnisse. Die im folgenden behandelten kolloidchemischen Untersuchungen befassen sich besonders mit den beiden typischen Eigenschaften hydrophiler Kolloide, der Quellung der Salzkristalle und der Strukturviskosität ihrer Lösung.

1. Quellung. α) Bestimmung des Sedimentvolumens. Die höheren Glieder der Alkylsalze zeigen die Eigentümlichkeit, in bestimmten Lösungsmitteln zu quellen. Überschichtet man z. B. das Kristallpulver des Amylsalzes mit Benzol, so bemerkt man schon nach wenigen Minuten, sehr deutlich nach etwa einer Viertelstunde, ein Wachsen des Sedimentvolumens infolge Quellung der Kriställchen.

Zur näheren Untersuchung dieser Quellung wurden die Salze im Achatmörser möglichst fein zerrieben, um eine feinere und gleichmäßigere Korngröße zu erhalten. Es wurden die Sedimentvolumina der homologen Reihe Tetra-methyl-, -äthyl-, propyl-, -n-butyl- und -iso-amylammoniumjodid in Benzol bestimmt. Die Salzpulver wurden mit Benzol in kalibrierten Reagenzgläschen überschichtet und durch Klopfen von Luft befreit. Die Ergebnisse sind in Tab. III zusammengestellt und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Als Abszisse ist in Fig. 3 der log der Quellungszeit gewählt worden. Man findet in allen Fällen eine Vermehrung des Sedimentvolumens, also eine Quellung, freilich in sehr verschiedenen Ausmaßen. Bei weitem die stärkste Quellung

[10]) P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln (Dresden und Leipzig 1923), 198; A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1779 (1911); W. E. S. Turner, J. Chem. Soc. **99**, 891 (1914).

[11]) A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1776 (1911).

[12]) P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln (Dresden und Leipzig 1923), 199.

Tabelle III. Quellung der tetraalkylierten Ammoniumjodide in Benzol. Temperatur 17° C; zugesetzte Benzolmenge 2 ccm.

	log t (h)	$(CH_3)_4NJ$	$(C_2H_5)_4NJ$	$(C_3H_7)_4NJ$	$(C_4H_9)_4NJ$	$(C_5H_{11})_4NJ$
ccm in Luft	—	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
ccm in Benzol n. 2 Min.	— 1,48	0,35	0,33	0,28	0,25	0,30
ccm in Benzol n. 5 Stdn.	+ 0,70	0,35	0,33	0,25	0,29	0,80
ccm in Benzol n. 24 Stdn.	+ 1,38	0,34	0,40	0,25	0,37	1,00
ccm in Benzol n. 47 Stdn.	+ 1,87	0,34	0,40	0,25	0,365	0,90
Gewicht der untersuchten Substanzmenge . .	—	263,8 mg	210,6 mg	140,1 mg	119,0 mg	89,9 mg
Löslichkeit bei 17° . .	—	0,01 Proz.	0,01 Proz.	ca. 1 Proz.	ca. 0,1 Proz.	ca. 0,1 Proz.

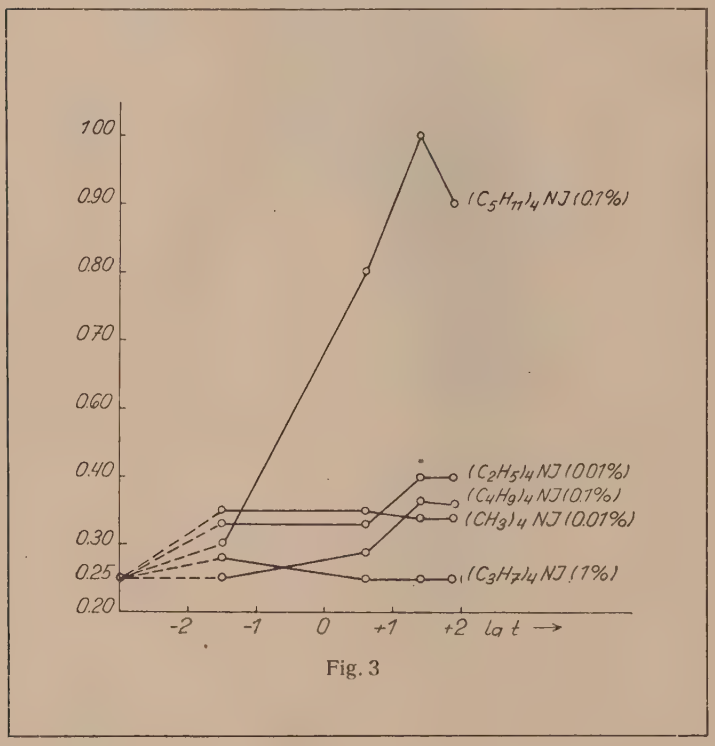


Fig. 3

zeigt das Amylsalz. Beim Quellungsmaximum ist das Sedimentvolumen viermal so groß wie das Anfangsvolumen in Luft. Bei anderen Salzen ist die Quellung absolut viel kleiner. Beim Äthyl- und Butylsalz verläuft sie auch langsamer als beim Amylsalz; der Anstieg ist langsamer. In allen Fällen beobachten wir ein Quellungsmaximum, d. h. einen Wiederabstieg des Sedimentvolumens nach längerer Zeit. Am schnellsten erfolgt dieser Abstieg beim Propylsalz.

Man beobachtet nicht eine regelmäßige Zunahme der Quellbarkeit in der homologen Reihe. Zwar zeigt das höchste Glied $(C_5H_{11})_4NJ$ die größte Quellbarkeit, doch ist die Reihenfolge der anderen Kurven ganz unregelmäßig. Zu einem Teil ist hierfür jedenfalls die ganz verschiedene Löslichkeit der einzelnen Salze in Benzol verantwortlich, die ebenfalls nicht monoton mit dem Molekulargewicht variiert. So kann man wohl mit großer Wahrscheinlichkeit das besonders kleine Quellungsvermögen des Propylsalzes mit seiner besonders großen Löslichkeit in Zusammenhang bringen. Ein anderer wahrscheinlich noch wichtigerer Grund für diese Individualität der einzelnen Salze in bezug auf die Quellung liegt in der verschiedenen Kristallstruktur der einzelnen Salze. Röntgenoskopisch sind von uns nur das Amylsalz und weniger genau das Butylsalz untersucht worden; die Röntgenbilder sind aber ganz verschieden. Die Kristallstruktur des Amylsalzes ist offenbar besonders prädestiniert für die starke topochemische Veränderung des Kristallgitters, wie sie in der Kristallquellung zum Vorschein kommt (s. weiter unten).

Außerhalb der Fehlergrenzen konnte eine Temperaturabhängigkeit der Quellung zwischen 12,5° und ca. 21° C nicht beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen, z. B. 30° C, ist nur noch eine geringe Quellung festzustellen, vgl. Tabelle IV. Die Löslichkeitsunterschiede zwischen 21 und 30° C sind zu gering, um die beobachtete Volumenverminderung hervorzurufen. Bei noch höherer Temperatur tritt schließlich vollkommene Auflösung ein.

Tabelle IV.

ccm in Luft	ccm in C_6H_6 nach 24 Stdn. bei 12,5° aus 3 Messungen	ccm in C_6H_6 nach 24 Stdn. bei 21° aus 3 Messungen	ccm in C_6H_6 nach 24 Stdn. bei 30° aus 3 Messungen
0,5 ccm $(C_5H_{11})_4NJ$	2,01	2,10	0,68
0,5 ccm $(C_4H_9)_4NJ$	0,66	0,61	0,39

β) Viskosimetrische Verfolgung der Quellung. Auch die vorliegenden Quellungsvorgänge sind, wie Tabelle V zeigt, stark abhängig von der Zeit. Es wurde daher versucht, den zeitlichen Verlauf der Quellung auch unter dem Mikroskop zu verfolgen. Die Quellung konnte wohl beobachtet werden, doch ließ sich der zeitliche Verlauf nicht quantitativ bestimmen. Sehr gute Ergebnisse lieferte dagegen die Viskosimetrie der Salzsuspensionen. Da es sich bei den vorliegenden Systemen zweifellos um grobe Dispersionen handelt, darf man streng genommen nicht von Viskositäten im eigentlichen Sinne sprechen. Anderseits zeigen die Ergebnisse bei Einhaltung gewisser Bedingungen gut reproduzierbare Werte, und man hat bekanntlich in der Viskosimetrie ein gutes Hilfsmittel in der Hand, solche Zustandsänderungen wie das Abbinden des Gipses oder Zementes, die Quellung von Stärke usw., zu verfolgen[13]). Die Zunahme der Zähigkeit einer Suspension ist ein Maß für die Quellung des dispergierten Stoffes. Die größere Zähigkeit wird bedingt zunächst durch Volumenvergrößerung, sekundär auch durch Verklebung der einzelnen Teilchen. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, ist es unbedingt nötig, eine Kapillare zu verwenden, deren Durchmesser sehr viel größer ist als der Radius der dispergierten Teilchen.

Benutzt wurde ein Ostwald-Viskosimeter. Der Radius der Kapillare betrug 0,0856 cm; die Länge 6,02 cm. Es wurde isoman gemessen. Die Durchlaufszeit des reinen Dispersionsmittels (Benzol) betrug 13,7 Sekunden, die Temperatur 18,5° C. Durch Zerreiben in einer Achatschale wurde ein feines Pulver von $(C_5H_{11})_4NJ$ hergestellt. Die beiden Komponenten wurden zusammengebracht, gut durchgeschüttelt und in das Viskosimeter gefüllt. Nach 1,5 Minuten konnte mit der Messung begonnen werden. Die Konzentration der Suspension betrug 11,6 Proz. Die Messungen wurden so schnell wie möglich hintereinander durchgeführt und die Quellungszeiten τ nach 1,5; 5; 10; 20 und 30 Minuten bestimmt. Die dazwischen liegenden Messungen verteilen sich gleichmäßig auf die entsprechenden Zeitabschnitte. Die Werte sind in Tabelle V und Fig. 4 zusammengestellt. In Fig. 4 sind auf der Abszisse die Quellungszeiten τ und auf der

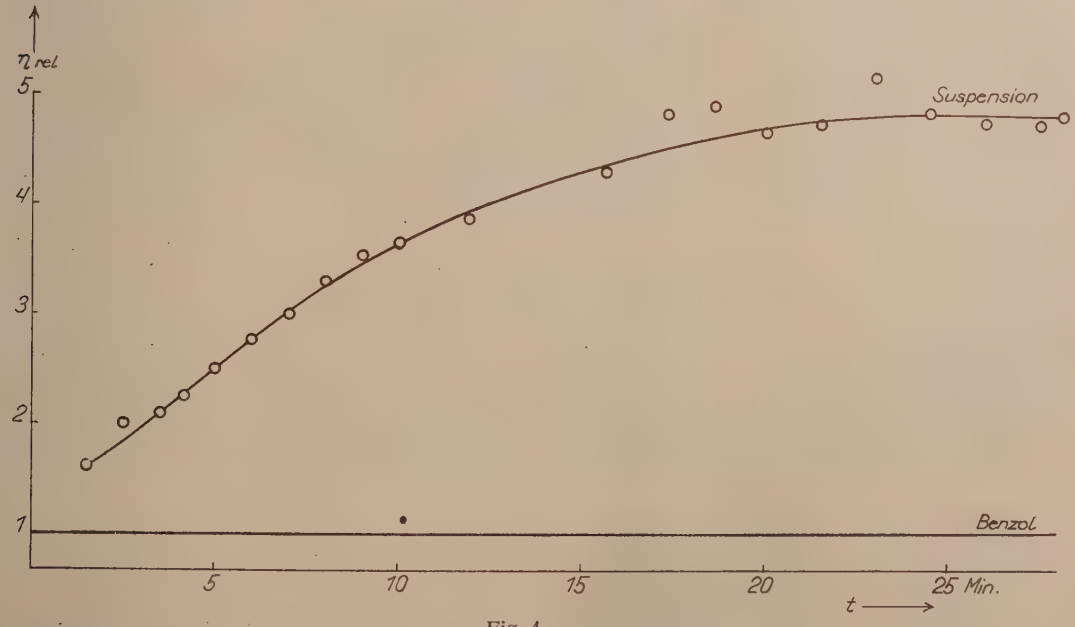


Fig. 4

[13]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 218 (1913); Wo. Ostwald und P. Wolski, Kolloid-Z. **27**, 78 (1920); Wo. Ostwald und G. Frenkel, Kolloid-Z. **43**, 296 (1927).

Ordinate die relativen Viskositäten der Suspension aufgetragen.

Tabelle V. Tetraisoamylammoniumjodid in Benzol suspendiert. 11,6 Proz. Suspension. Temperatur 18,5 ° C. Ostwald-Viskosimeter: $r = 0{,}0856$ cm; $l = 6{,}20$ cm; Durchlaufzeit für Benzol 13,7 Sekunden.

τ	Durchlaufszeit sec	γ/relativ
Messung nach 1,5 Min.	22,2	1,62
	27,1	1,98
	28,5	2,08
	31,0	2,26
Messung nach 5 Min.	34,3	2,50
	38,1	2,78
	41,8	2,99
	45,2	3,30
	48,4	3,54
Messung nach 10 Min.	50,0	3,65
	52,9	3,86
	52,7*)	3,85*)
	58,7	4,29
	66,4	4,85
	67,0	4,90
Messung nach 20 Min.	64,0	4,67
	65,0	4,75
	70,9	5,17
	66,5	4,86
	65,0	4,75
	64,7	4,73
	65,5	4,78
Messung nach 30 Min.	67,5	4,93

*) Folgende Messungen mit leichtem Klopfen.

Man sieht aus Tabelle V und Fig. 4, wie die Viskositäten der Salzsuspensionen sehr schnell und zunächst regelmäßig mit der Zeit ansteigen. In weniger als 10 Minuten ist die Viskosität schon auf das Doppelte des ersten Wertes gestiegen. Nach etwa 20 Minuten wird das Maximum erreicht, bei dem die Viskosität der Suspension drei- bis viermal so groß ist wie am Anfang. Die Kurve ähnelt in ihrem schwach S-förmigen Verlauf ganz den Viskositätskurven bei der Verkleisterung der Stärke oder der Abbindung von Gipssuspensionen (loc. cit.).

Nach einer Quellungszeit von 15 Minuten wurde die Suspension klebrig und blieb zum Teil an der Glaswand des Viskosimeters hängen. Dieser Übelstand wurde durch leichtes Klopfen beseitigt. Die nach 20 Minuten auftretenden Schwankungen sind dadurch bedingt, daß die Suspension nach erfolgter Quellung sehr empfindlich gegen mechanische Behandlung wird. Je nachdem ob man die Flüssigkeit schneller oder langsamer zurücksaugt, erhält man kleinere oder größere Durchlaufzeiten. Läßt man die Suspension ein paar Tage verschlossen stehen, so erhält man eine gelartige feste Masse, die durch mechanische Einflüsse, wie z. B. durch Schütteln, wieder flüssig wird (Thixotropie).

γ) Eine gravimetrische Bestimmung der Quellung ließ sich nicht durchführen, da das gequollene Produkt einen sehr hohen Dampfdruck besitzt, der sich nur wenig von dem des reinen Benzols unterscheidet; vgl. weiter unten Abschnitt IIIb, 3.

δ) Röntgenoskopische Untersuchung der Quellung. Da es sich bei der Quellung des $(C_5H_{11})_4NJ$ in Benzol um quellende Kristalle handelt, ist es interessant zu wissen, in welcher Weise die Flüssigkeit in den Kristallen eingebaut ist. Man unterscheidet nach Wo. Ostwald zwei Grenzfälle von Kristallquellung: Die „gitterindifferente" (zwischenmizellare) und die „gitterändernde" (innermizellare, permutoide, osmotische) Quellung[14]).

Bei der ersteren Art der Kristallquellung, der gitterindifferenten Quellung, dringt die Quellflüssigkeit nur zwischen die einzelnen Mizellen und wird an deren Oberfläche festgehalten. Es bildet sich um jedes Kriställchen eine Flüssigkeitshülle, und nur der Abstand und die Orientierung der einzelnen Mizellen oder „Mosaikkriställchen" wird verändert. Die Lage der Kristallinterferenzen einer Debye-Scherrer-Aufnahme bleibt hierbei unverändert. Beispiele hierfür sind Seifen, Fibroin, Keratin usw. mit Wasser, insbesondere Seifenkristalle in Wasser.

Bei dem anderen Grenzfall, der gitterändernden Quellung, dringt die Flüssigkeit in die einzelnen Mizellen selbst hinein und kann verschiedene Änderungen des Gitters herbeiführen, wie folgende Beispiele zeigen:

Innermizellare Quellung. Es können z. B. Aufweitungen des Gitters auftreten; auf dem Röntgenbild beobachtet man dann kontinuierliche Verkleinerungen des Durchmessers der Interferenzringe. Am deutlichsten zeigt sich dies bei der eindimensionalen Quellung, wofür als Beispiele Graphitsäure[15]), Ton[16]) vielleicht auch Gelatine und Kollagen[17]) genannt seien. Trocknes Graphitoxyd ist hygroskopisch und quillt

[14]) Vgl. Fr. Halle, Kolloid-Z. **69**, 330 (1934); I. R. Katz, Die Quellung, I. und II. Teil; Erg. exakt. Naturwiss. Bd. 3 und 4, S. 316 bzw. 154.

[15]) J. C. Derksen und I. R. Katz, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **53**, 652 (1924).

[16]) U. Hofmann, Kolloid-Z. **69**, 351 (1934).

[17]) Krishnamurti, Indian J. Phys. Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **3**, 306 (1928/29).

in Wasser, Alkohol, Eisessig und anderen polaren Flüssigkeiten. Das lamellardisperse System des Graphitoxydkristalls bleibt dabei erhalten. Die Schichtebenen, die Hauptvalenznetze des Kristalls, die nur durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten werden, haben bei einem Wassergehalt von ca. 9 Proz. einen Abstand von 6 Å. Bei der Quellung wächst der Wassergehalt auf 35 Proz.; der Netzebenenabstand wächst auf 11 Å, während die einzelnen Schichtebenen unverändert bleiben. Der Kristall wächst auch makroskopisch nur in einer Richtung. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den übrigen angegebenen Beispielen.

Permutoide Quellung. Vielfach beobachtet man keine kontinuierliche Wanderung der Interferenzen bei der Quellung, sondern es treten neben den Interferenzen der Substanz ohne Quellungsflüssigkeit oder an Stelle von diesen unvermittelt die Interferenzen einer Quellungsverbindung auf. K. Heß und C. Trogus[18]) finden zum Beispiel bei der Quellung der Zellulose und ihrer Derivate niemals kontinuierliche Übergänge des einen Faserdiagramms in das andere. Nach ihrer Meinung werden sehr oft kontinuierliche Übergänge durch Mischdiagramme diskontinuierlicher Röntgenbilder vorgetäuscht. Diese entstehen durch Überlagerung der Diagramme von ungequollenem Gel und gequollenem. Auch durch Dimorphismus können solche Mischdiagramme entstehen, da der Existenzbereich, in dem die beiden Modifikationen auftreten, oft in dem Temperaturgebiet liegt, innerhalb dessen die Temperaturen des Arbeitsraumes schwanken.

Osmotische Quellung. Bekanntlich gibt es auch eine osmotische Theorie der Quellung (I. Duclaux, Northrop u. a.). K. Heß[19]) beschreibt die osmotische Quellung bei Zellulosefasern, Stärkekörnern, den Oberhautschuppen der Wollfasern, Naturseide und Gelatine. Hierbei tritt eine mehr oder minder große Lösung der Kristallite im Innern von als semipermeabel angenommenen Häuten auf, durch welche die Quellungsflüssigkeit osmotisch nachströmt. Das Diagramm des Quellkörpers verschwindet, und man bekommt schließlich das Diagramm der Flüssigkeit; im Innern der Faser kann man zuweilen Brown'sche Bewegung beobachten.

Um zu entscheiden, zu welcher Art die Quellung im System $(C_5H_{11})_4NJ$—Benzol gehört, wurden Debye-Scherrer-Diagramme der trocknen und der gequollenen Substanz hergestellt[20]). Da die Interferenzen sehr dicht beieinander liegen, wurde mit Kobaltstrahlung ($\lambda = 1{,}785$ Å) und einer Kamera vom Durchmesser = 99,75 mm gearbeitet. Die weiteren Betriebsdaten sind: Siemens-Werkstoff-Röntgengerät mit 40 KV und

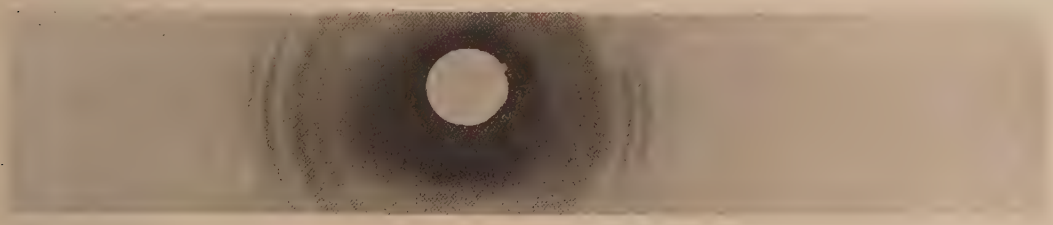


Fig. 5. $(C_5H_{11})_4NJ$ kristallisiert und getrocknet.

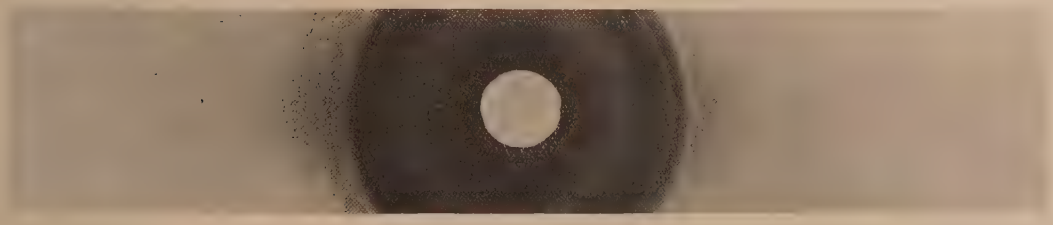


Fig. 6. $(C_5H_{11})_4NJ$ + Benzol.

[18]) K. Heß und C. Trogus, Erg. techn. Röntgenkunde **4**, 21 (1934).

[19]) K. Heß und P. Rabinowitsch, Kolloid-Z. **64**, 257 (1933). Vgl. auch die Arbeiten von G. Hüttig an anorganischen Gelen, Kolloid-Z. **35**, 337 (1924).

[20]) Die Röntgenaufnahmen wurden im Mineralog. Institut unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Schiebold ausgeführt. Wir wollen nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Schiebold für die freundliche Unterstützung und Beratung unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

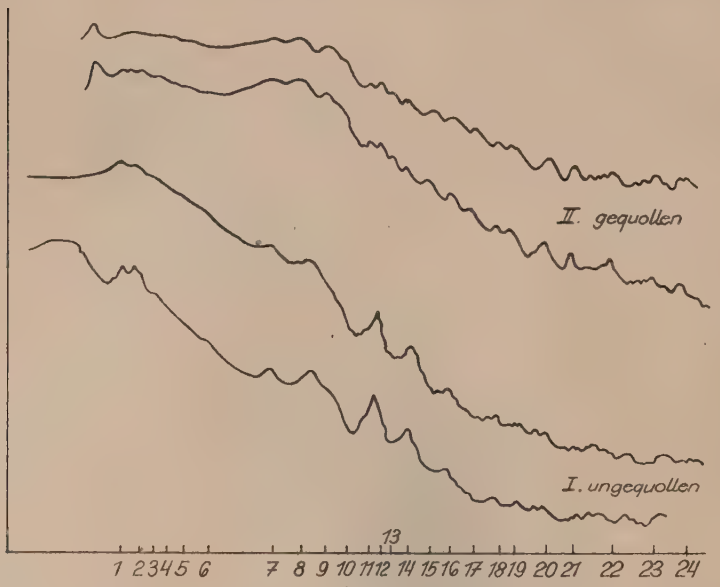


Fig. 7

12 m A. Die Belichtungszeiten betrugen für das gequollene Produkt 30 Stunden und für das nicht gequollene 36 Stunden. Da der Dampfdruck des gequollenen Präparates praktisch gleich dem des reinen Benzols ist, mußte das Präparat vollkommen abgeschlossen sein. Sehr gut bewährten sich hierfür die sogenannten Markkapillaren[21]) mit ihrer äußerst geringen Wandstärke. Wegen der langen Belichtungszeit von 36 bzw. 30 Stunden wurde die Kamera evakuiert, um die Streustrahlung der Atmosphäre auszuschalten.

Fig. 5 und 6 (Röntgenogramme), Fig. 7 (photometrische Kurven) und Tabelle VI und VII (Berechnung der Netzebenen-Abstände) zeigen zunächst eine auffällig große Anzahl von Linien. Beim ungequollenen Salz konnten 17 Ringe und beim gequollenen 25 Ringe vermessen werden. Bis auf die beiden schwächsten kehren alle er-

Tabelle VI.

Berechnung der Netzebenenabstände der Substanz $(C_5H_{11})_4NJ$ kristallisiert und getrocknet. 2a = Durchmesser der Interferenzringe auf dem Film in cm. 2a′ = korrigierter Durchmesser (Präparatendicke = 0,08 cm). $\delta/2$ = Glanzwinkel. d = Netzebenenabstand in Å. $\lambda = 1{,}785$ Å, $\varnothing = 9{,}975$ cm.

Intensitäten	2a	2a′	$\delta/2^0$	d	n
st st	1,59	1,51	4,34	11,8	1
st st	1,82	1,74	5,00	10,2	2
m	3,73	3,65	10,49	4,90	7
st	4,23	4,15	11,91	4,33	8
st	4,67	4,59	13,20	3,91	9—10
st	5,17	5,09	14,62	3,54	11
st	5,64	5,56	15,98	3,24	14
m	6,16	6,08	17,48	2,97	16
s	6,76	6,68	19,20	2,71	18
s s	7,10	7,02	20,19	2,59	19
s s	7,54	7,46	21,44	2,44	20
s s	8,10	8,02	23,05	2,28	(21)
s s	8,42	8,34	23,99	2,20	—
s s	8,67	3,59	24,68	2,14	22
s s	9,12	9,04	25,98	2,04	23
s s	9,56	9,48	27,22	1,95	24
s s	10,49	10,41	30,00	1,78	25

st st = stark—stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, s s = sehr schwach.

[21]) Die Kapillaren wurden von der Fa. Hanff u. Buest, Berlin N, Chausseestraße, bezogen.

Tabelle VII.

Berechnung der Netzebenenabstände von $(C_5H_{11})_4NJ$ gequollen in Benzol. 2a = Durchmesser der Interferenzringe auf dem Film in cm. 2a′ = korrigierter Durchmesser (Präparatendicke = 0,08 cm). $\delta/2$ = Glanzwinkel. d = Netzebenenabstand in Å. $\lambda = 1{,}785$ Å. Kameradurchmesser $\varnothing = 9{,}975$ cm.

Intensitäten	2a	2a′	$\delta/2^0$	d	n
st st	1,62	1,54	4,425	11,55	1
st st	1,85	1,77	5,08	10,1	2
st	2,05	1,97	5,66	9,05	3
st	2,24	2,16	6,21	8,25	4
s	2,495	2,415	6,94	7,39	5
s	2,835	2,755	7,92	6,48	6
st	3,77	3,69	10,56	4,85	7
st st	4,175	4,095	11,77	4,38	8
st	4,52	4,44	12,75	4,04	9
m	4,78	4,70	13,50	3,82	10
s	5,09	5,01	14,40	3,59	11
s	5,25	5,17	14,85	3,48	12
s	5,41	5,33	15,32	3,38	13
s	5,64	5,56	15,98	3,24	14
s	5,965	5,885	16,90	3,07	15
s	6,23	6,15	17,67	2,94	16
s	6,57	6,49	18,65	2,79	17
s	6,97	6,89	19,80	2,64	18
s	7,17	7,09	20,40	2,56	19
s	7,61	7,53	21,64	2,42	20
s	7,972	7,892	22,68	2,32	21
s	8,555	8,475	24,37	2,16	22
s	9,15	9,07	26,08	2,03	23
s	9,59	9,51	27,30	1,95	24
s	10,703	10,623	30,58	1,75	25

kennbaren Ringe der kristallisierten Substanz (innerhalb der Fehlergrenzen verschoben) im Röntgenogramm der gequollenen Substanz wieder, außerdem treten aber neue Ringe auf (vgl. z. B. Ring 3 und 4). In Tabelle VI sind hinter den d-Werten die Nummern der d-Werte der gequollenen Substanz angegeben, die einander entsprechen. Einen qualitativen Überblick bekommt man aus den Photometerkurven der Fig. 7. Die beiden unteren Kurven sind die beiden Hälften des Röntgenogrammes der ungequollenen (I), die beiden oberen die der gequollenen Substanz (II).

Außer den genannten Linien der ungequollenen Substanz beobachtet man auf dem Röntgenogramm der gequollenen noch ca. 10 Ringe einer neuen Kristallart, wahrscheinlich einer „Quellungsverbindung". Sodann beobachtet man, daß die gequollene Substanz eine höhere Streustrahlung zeigt als die ungequollene.

Es ergibt sich aus Voranstehendem, daß die Quellung des Amylsalzes in Benzol zu den gitterändernden Quellungen gehört. Diese Gitteränderung spricht natürlich dafür, daß auch bei der Quellung eine chemische Reaktion zwischen Salz und Lösungsmittel, also eine Benzolatbildung eintritt. Der oben auf Grund der merkwürdigen Löslichkeitsverhältnisse gezogene Schluß auf das Eintreten einer solchen Solvatbildung im chemischen Sinne des Wortes wird also durch die röntgenoskopischen Untersuchungen nachdrücklichst bestätigt.

2. Strukturviskosität. *a*) Beschreibung der benutzten Apparatur. Ein wichtiges Kennzeichen vieler lyophiler kolloider Lösungen ist das Vorhandensein von „Strukturviskosität". Während bei normalen Flüssigkeiten, den sogenannten Newton'schen Flüssigkeiten, die Viskosität vom Schergefälle unabhängig ist, wird die Viskosität bei den „Nicht-Newton'schen Flüssigkeiten", also besonders den kolloiden Lösungen lyophiler Substanzen, mit kleinerem Schergefälle größer. Da die Lösungen der Normalelektrolyte sich im Grenzgebiet zwischen normaler und kolloider Löslichkeit befinden, ist für den Nachweis einer vielleicht vorhandenen Strukturviskosität die Anwendung möglichst kleiner Schergefälle erforderlich. Ein für solche kleinen Gefälle besonders geeignetes Viskosimeter ist die Apparatur von Tsuda[22]). Es stellte sich jedoch bald heraus, daß dieses Viskosimeter für unsere Messung unbrauchbar war aus folgenden Gründen: 1. der Meßbereich in bezug auf das Schergefälle ist zu gering; 2. die Tsuda-Anordnung ist ungeeignet für Flüssigkeiten, die ein großes Benetzungsvermögen für Glas haben, derart, daß sie sich auf ihm spontan ausbreiten, sowie für Flüssigkeiten, die dazu noch spezifisch schwer sind. Es bilden sich dann in den beiden waagerecht liegenden Meßpipetten nicht scharfe Menisken aus, wie in Fig. 8a angegeben, sondern ausgeflossene Randzonen wie in Fig. 8b. Es ergeben sich daraus nicht nur große Fehler, bezogen auf die absolute Viskosität (bis über 25 Proz.), sondern auch die relativen Werte waren nicht befriedigend reproduzierbar. Um diese Nachteile zu vermeiden, wurde ein Viskosimeter mit stehendem Niveau erprobt, wie es von W. Philippoff[23]) beschrieben wird. Dieses Viskosimeter versagte jedoch bei kleinen Schergefällen.

Fig. 8a

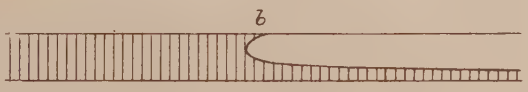


Fig. 8b

Mit Erfolg wurde dann eine Kombination dieser beiden Apparate verwandt, die in Fig. 9 veranschaulicht wird. Der Tsuda a wurde mit einer waagerechten Meßpipette b über den Dreiwegehahn c verbunden. In der Meßpipette b verschiebt sich äquivalent der durch die Kapillare K geflossenen Flüssigkeitsmenge ein Petroleumtropfen. Durch geeignete Wahl der Meßpipette lassen sich sehr kleine Fließgeschwindigkeiten bei kleinen Meßzeiten bestimmen. Wichtig ist hierbei, daß der Widerstand der Flüssigkeit in der Viskosimeterkapillare groß ist gegenüber dem Widerstand des Petroleumtropfens in der Meßpipette. Verwendet wurden Präzisionskapillaren von Schott und Genossen, Jena. Ihre Länge schwankte zwischen 30 und 25 cm.

Das Schergefälle G ist gleich $\frac{3 \cdot \bar{V}}{\pi \cdot r^3}$[24]), wobei $\bar{V}$ = Fließgeschwindigkeit in ccm/sec durch die Kapillare und r gleich dem Radius der Kapillare sind. Um kleine Schergefälle zu erhalten, muß man bei

[22]) S. Tsuda, Kolloid-Z. **45**, 325 (1927).

[23]) W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 155 (1936).

[24]) E. Hatschek, Kolloid-Z. **13**, 95 (1913); Wo. Ostwald, V. Trakas und R. Köhler, Kolloid-Z. **46**, 136 (1928); W. Haller und V. Trakas, Kolloid-Z. **47**, 304 (1929); H. Kroepelin, Kolloid-Z. **47**, 294 (1929).

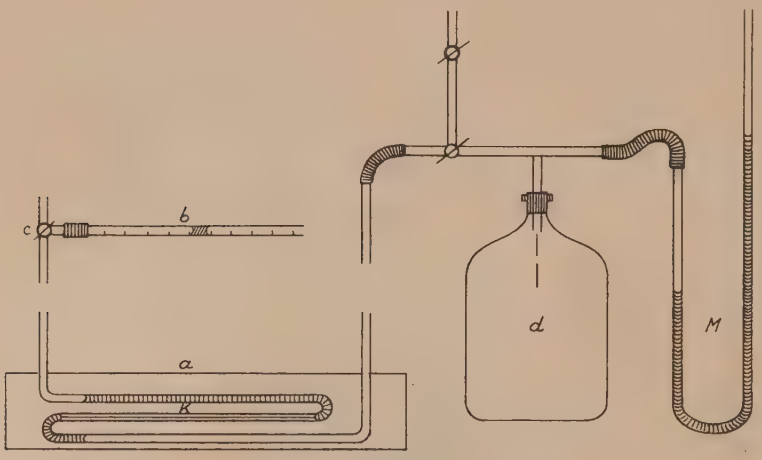


Fig. 9

möglichst großem Radius der Kapillare kleine Fließgeschwindigkeiten erzeugen. Diese Bedingung läßt sich erfüllen durch Anwendung sehr kleiner Drucke. Doch ist hierbei eine Grenze gesetzt, denn es treten experimentelle Schwierigkeiten auf, diese geringen Drucke während der Messung konstant zu halten. Eine andere Möglichkeit, um bei möglichst großem Radius der Kapillare kleine Fließgeschwindigkeiten zu erhalten, besteht darin, die Kapillare zu verlängern. Durch Verlängerung der Viskosimeterkapillare und durch günstigste Wahl des Kapillardurchmessers läßt sich der Meßbereich dieser Apparatur noch ganz erheblich erweitern, wie folgende Gleichungen zeigen.

Nach der Definitionsgleichung des Schergefälles einerseits, der Hagen-Poiseuille'schen Formel anderseits ergibt sich:

$$G^4 = \frac{81 \cdot \overline{V} \cdot p^3}{512 \cdot \pi^4 \cdot \eta^3 \cdot l^3} \quad \text{(I)}; \qquad r^4 = \frac{8 \cdot \overline{V} \cdot l}{\pi \cdot p}. \quad \text{(II)}$$

Aus Gleichung (I) erkennt man die Abhängigkeit des Schergefälles von $\overline{V}$, p, η und l. Während eine Veränderung von $\overline{V}$ nur einen geringen Einfluß auf G hat ($G = c_1 \sqrt[4]{\overline{V}}$), sind p, η und l von größerer Bedeutung für G, wie die folgenden Gleichungen zeigen, in denen alternativ 3 Variable stets konstant gehalten wurden:

$$G = c_2 \cdot \sqrt[4]{p^3} = \frac{c_3}{\sqrt[4]{l^3}} = \frac{c_4}{\sqrt[4]{\eta^3}}.$$

Man sieht, daß sich in letzteren Gleichungen G mit der $^3/_4$ Potenz der herausgestellten Variablen p, l und η ändert, während sich G inbezug auf $\overline{V}$ nur mit der $^1/_4$ Potenz von $\overline{V}$ ändert. Wenn man G möglichst klein haben will, kann man das dadurch erreichen, daß man $\overline{V}$ und p möglichst klein und l möglichst groß wählt. Die experimentellen Meßgrenzen sind z. B. für p ca. 1 cm Wassersäule[25]), für $\overline{V}$ = 0,00001 ccm/sec. Die Länge l wählt man so groß wie möglich, die Viskosität η ist durch die zu untersuchende Flüssigkeit gegeben, doch kann man manchmal durch Anwendung tiefer Temperaturen auch η vergrößern. Um also innerhalb der experimentellen Meßgrenzen das kleinste Schergefälle zu erreichen, setzt man obige Werte für p, $\overline{V}$, l und η in Gleichung (2) ein und erhält so den günstigsten Radius der Kapillare.

Die Nivellierung ist bei Viskositätsmessern mit kleinen Drucken, die man zur Erzielung von geringen Schergefällen anwenden muß, äußerst wichtig. Ein nicht ganz waagerecht aufgestellter Tsuda kann sehr leicht Strukturviskosität vortäuschen oder auch wegtäuschen, vor allem, wenn es sich um spezifisch schwere Flüssigkeiten handelt. Es hat sich folgende Art der Nivellierung als zweckmäßig erwiesen: Man bringt das gefüllte Viskosimeter mit Hilfe einer Libelle in horizontale Lage. Dann setzt man die Meßpipette auf, füllt den Petroleumtropfen ein und befestigt die Pipette genau horizontal, was man durch Beobachtung des Tropfens leicht erreicht. Nachdem überall Temperaturausgleich stattgefunden hat, schaltet man derart, daß der Viskosimeterinhalt einerseits durch den Petroleumtropfen abgeschlossen wird und die andere Seite offen mit der freien Atmosphäre in Verbindung steht. Man beobachtet den Petroleumtropfen und reguliert die Stellung des Viskosimeters nach, bis der Tropfen zur Ruhe gekommen ist. Ein so aufgestellter Tsuda gibt bis zu den kleinsten Drucken einwandfreie Werte. Die Fehlergrenzen werden nur bedingt erstens durch die Zeitmessung und zweitens durch die Druckmessung. Die Apparatur wurde mit CCl_4 geprüft und eine gute

[25]) Abhängig von der Meßzeit, die man durch Anwendung sehr dünner Meßpipetten klein halten kann. Eine Kleinhaltung der Meßzeit ist darum erforderlich, weil es experimentell schwer ist, sehr kleine Drucke längere Zeit konstant zu halten.

Konstanz der $p \cdot t$-Werte gefunden, die in Tabelle VIII wiedergegeben sind.

Tabelle VIII.
Prüfkurve mit Tetrachlorkohlenstoff. Temperatur 12°. p = Druck cm Wassersäule; t = Durchlaufszeit in sec für 0,2 ccm. Kapillare: $r = 0{,}0408$ cm und $l = 28{,}4$ cm.

p	t	$p \cdot t$
13,0	4,6	59,8
13,0	4,5	58,5
6,6	8,95	59,0
6,58	9,0	59,3
3,08	19,5	60,0
1,3	46,35	60,0
1,3	45,8	59,5
0,95	63,4	60,0

Ergebnisse.

Gemessen wurde die Strukturviskosität von Tetraisoamylammoniumjodid und Tetra-n-butylammoniumjodid in Tetrachlorkohlenstoff. In anderen Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante konnte keine Viskositätsanomalie gefunden werden. Dies war auch nicht anders zu erwarten, denn die Konzentrationen, die man in Benzol, Cyclohexan, Dioxan, Schwefelkohlenstoff usw. erhält, sind zu gering zum Nachweis eines derartigen Effektes. Ebenso konnte in Chloroform keine Strukturviskosität beobachtet werden, obwohl Lösungen bis zu ca. 30 Proz. untersucht wurden. Der Assoziationsgrad in Chloroform ist auch bedeutend geringer. Er beträgt nach A. Hantzsch, W. E. S. Turner und P. Walden[26]) für das Propylsalz 4—5 und ist fast unabhängig von der Konzentration. Für das Butyl- und Amylsalz wurden in $CHCl_3$ noch kleinere Assoziationen gefunden (ca. 3).

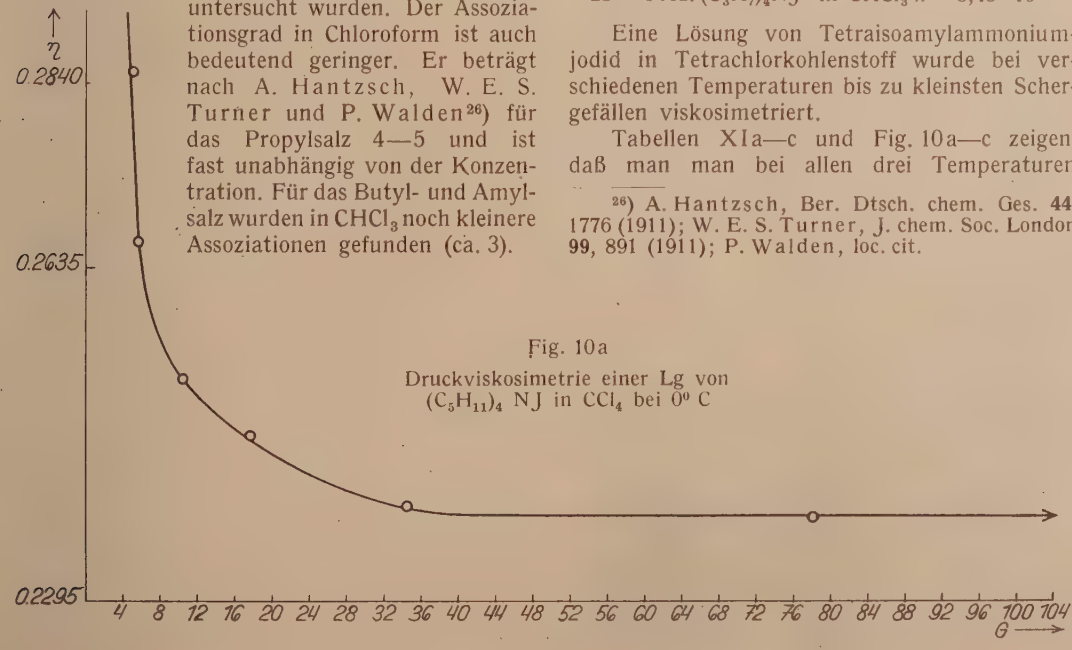


Fig. 10a
Druckviskosimetrie einer Lg von $(C_5H_{11})_4$ NJ in CCl_4 bei 0° C

Tabelle IX.
Druckviskosimetrie einer 31,3proz. Lösung von $(C_3H_7)_4NJ$ in $CHCl_3$ (+1 Proz. C_2H_5OH) bei 0,4° C. Kapillare: $r = 0{,}0457$ cm, $l = 25{,}8$ cm. Durchflußzeit t in sec für 0,1 ccm.

p	t	$p \cdot t$
28,7	4,8	138
28,55	4,7	134
13,70	9,5	130
13,65	9,75	133
5,44	24,4	133
5,40	24,65	133
3,11	43,0	133,5
3,11	43,4	135
1,79	75,4	135
1,80	74,4	134
0,64	215	137,5

Wie aus Tabelle IX ersichtlich ist, beobachtet man bei einer 31,3proz. Lösung von $(C_3H_7)_4NJ$ in $CHCl_3$ die volle Gültigkeit des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes. Dasselbe Ergebnis zeigte eine 37,8proz. Lösung von $(C_4H_9)_4NJ$ in $CHCl_3$. Diese Lösung zeigte auch eine relativ gute Leitfähigkeit, die um 3 Zehnerpotenzen höher lag als bei den vorher untersuchten Lösungen, wie folgende Zahlen zeigen (Tab. X).

Tabelle X.

5,76 Proz.	$(C_5H_{11})_4NJ$	in CCl_4	$\lambda = 1{,}27 \cdot 10^{-6}$
12 Proz.	$(C_5H_{11})_4NJ$	in CCl_4	$\lambda = 5{,}1 \cdot 10^{-6}$
37,8 Proz.	$(C_4H_9)_4NJ$	in $CHCl_3$	$\lambda = 2{,}31 \cdot 10^{-3}$
28 Proz.	$(C_3H_7)_4NJ$	in $CHCl_3$	$\lambda = 3{,}48 \cdot 10^{-3}$

Eine Lösung von Tetraisoamylammoniumjodid in Tetrachlorkohlenstoff wurde bei verschiedenen Temperaturen bis zu kleinsten Schergefällen viskosimetriert.

Tabellen XIa—c und Fig. 10a—c zeigen, daß man man bei allen drei Temperaturen

[26]) A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1776 (1911); W. E. S. Turner, J. chem. Soc. London **99**, 891 (1911); P. Walden, loc. cit.

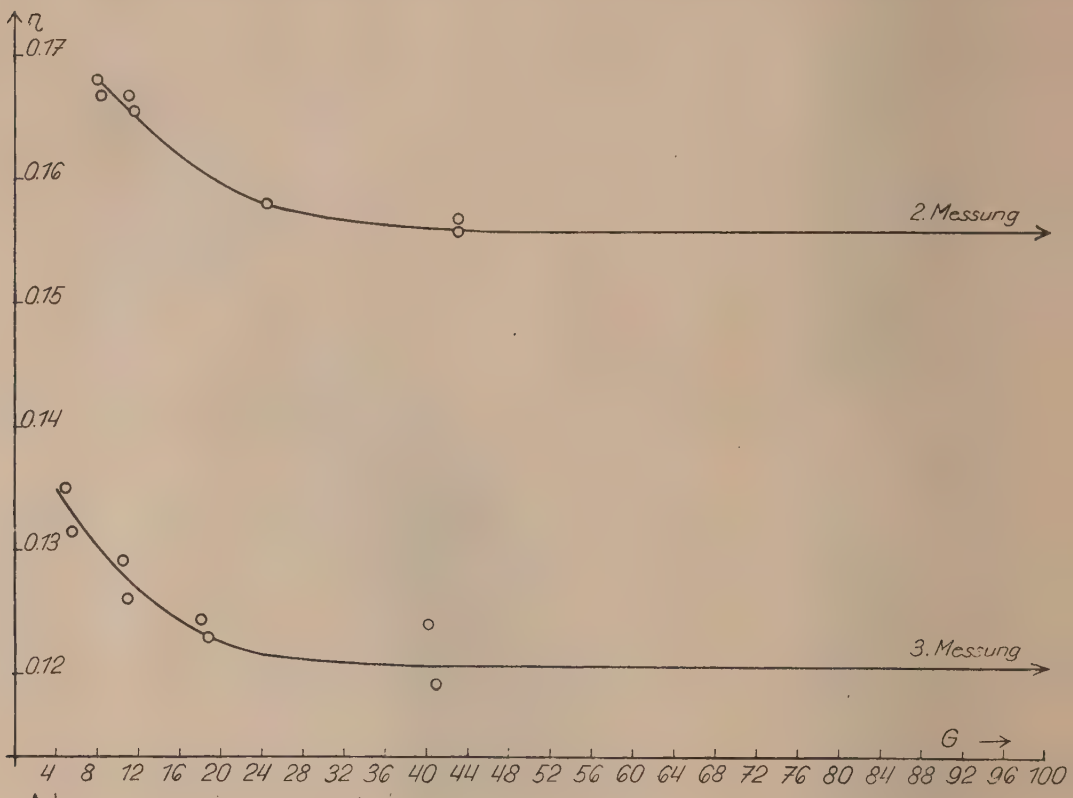


Fig. 10b u. 10c

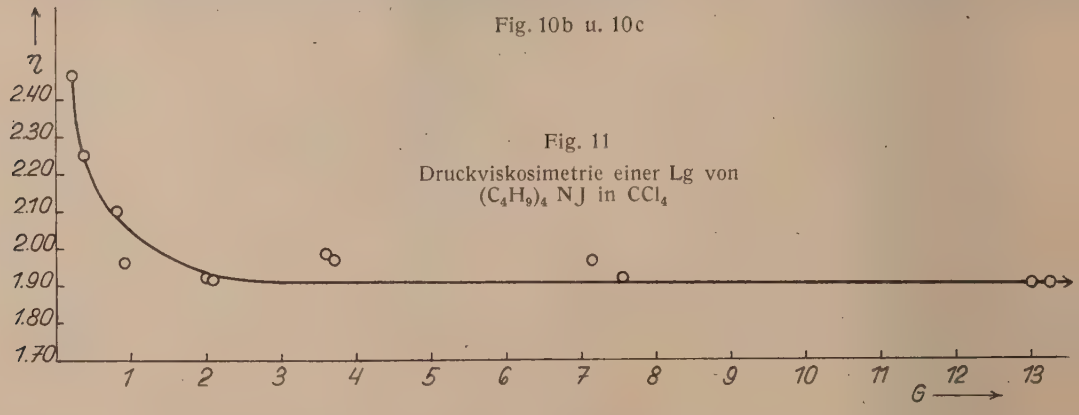


Fig. 11
Druckviskosimetrie einer Lg von $(C_4H_9)_4NJ$ in CCl_4

(0, 11,7 und 19,8°) eine deutliche Zunahme der Viskosität bei Schergefällen unter 30 pro Sekunde findet. Es wurden bis zu Schergefällen von 5 pro Sek. gut reproduzierbare Werte gemessen.

Tetra-n-butyl-Ammoniumjodid zeigte erst bei höheren Konzentrationen und kleineren Schergefällen Strukturviskosität. Tabelle XII und Fig. 11 zeigen die Druckviskositätsverhältnisse einer 42,2proz. Lösung in CCl_4 bei 19,8° C. Die Druckviskositätskurve wurde bis zu einem Schergefälle von 0,22 pro Sek. gemessen. Bei kleineren Schergefällen als 1 pro Sek. beobachtet man einen deutlichen Anstieg der Viskosität.

Im Strukturgebiet wurde die Gleichung von Wo. Ostwald und A. de Waele[27]) nachgeprüft und eine gute Übereinstimmung gefunden. Diese Gleichung lautet: $V/T = K \cdot p^n$. Hierin bedeutet V das durch die Kapillare geflossene

[27]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 105, 157, 248 (1925).

Tabelle XIa.

Druckviskosimetrie einer 16,5proz. Lösung von $(C_5H_{11})_4NJ$ in CCl_4. t = Durchflußzeit in sec für 0,1 ccm; Kapillare: $r = 0{,}0408$ cm; $l = 28{,}4$ cm; Druckdifferenz p = cm Wassersäule; G = Schergefälle $= \frac{3 \cdot \bar{V}}{\pi \cdot r^3}$; Viskosität η in Poise; $\eta = p \cdot t \frac{\pi \cdot r^4 \cdot 981}{8 \cdot l}$.

p	t	$p \cdot t$	lg p	lg t	G	η
			1. Messung bei 0° C:			
81,65	7,8	636	1,9120	0,8921	181,4	0,239
57,33	11,0	632	1,7584	1,0414	127,8	0,238
34,84	18,15	633	1,5421	1,2565	77,5	0,238
15,49	41,0	636	1,1900	1,6128	34,3	0,239
8,16	80,2	655	0,9117	1,9042	17,55	0,2461
4,88	137,5	670	0,6884	2,1383	10,2	0,252
2,72	260,0	707	0,4346	2,4150	5,41	0,266
2,72	273,4	753	0,4346	2,4366	5,15	0,283

Tabelle XIb.

			2. Messung bei 11,7° C:			
78,55	5,2	408	1,8952	0,7160	270	0,1534
78,35	5,2	407	1,8941	0,7160	270	0,1530
30,8	13,3	410	1,4886	1,1239	105	0,1540
30,65	13,25	407	1,4864	1,1222	106	0,1530
12,93	31,5	408	1,1116	1,4983	44,7	0,1534
13,06	31,5	412	1,1158	1,4983	44,7	0,1550
7,27	57,5	418	0,8615	1,7537	24,5	0,1572
3,57	123,2	440	0,5527	2,0906	11,4	0,1655
3,54	125,2	443	0,5490	2,0976	11,2	0,1665
2,68	165,2	443	0,4281	2,2180	8,5	0,1665
2,57	173,2	446	0,4099	2,2385	8,13	0,1680

Tabelle XIc.

			3. Messung bei 19,8° C:			
83,3	3,87	322	1,9206	0,5877	363	0,1212
83,1	3,85	320	1,9196	0,5855	365	0,1202
24,68	12,9	319	1,3923	1,1106	109	0,1200
24,81	12,9	320	1,3947	1,1106	109	0,1202
9,27	35,0	325	0,9671	1,5441	40,2	0,1242
9,31	34,1	317	0,9689	1,5328	41,2	0,1193
4,32	76,6	331	0,6355	1,8842	18,35	0,1244
4,32	75,55	327	0,6355	1,8782	18,6	0,1230
2,55	134,8	344	0,4074	2,1298	10,4	0,1293
2,53	132,2	334,5	0,4068	2,1212	10,6	0,1260
1,42	248	350	0,1523	2,3945	5,67	0,1315
1,38	259,4	358	0,1399	2,4140	5,42	0,1347

Flüssigkeitsvolumen in ccm, t die Durchflußzeit in Sekunden und p den Druck in cm Wassersäule. K und n sind Konstanten, die von der betreffenden Flüssigkeit abhängig sind. Da V konstant gehalten wurde, läßt sich die Gleichung durch die beiden Variablen t und p graphisch darstellen. Es wurde die logarithmische Form: lg V—lg t = lg K + n lg p gewählt. Diese graphische Prüfung zeigt Fig. 12. Auf den Koordinaten wurden —lg t und log p aufgetragen. Aus der Neigung der Geraden erhält man n, so daß sich dann K berechnen läßt. Im Laminargebiet erhält man eine unter 45° geneigte Gerade ($n = 1$), im Strukturgebiet eine Gerade, deren Steigung durch n bestimmt ist. In Fig. 12 erkennt man, daß die experimentellen Kurven der Funktion lg t, lg p sich aus zwei gradlinigen Stücken zusammensetzen, die sich in einem sehr stumpfen Winkel schneiden. Die gestrichelten Verlängerungen der einzelnen Schenkel dieses Winkels zeigen das Vorliegen eines solchen systematischen Knickes besonders deutlich. Die rechts liegenden, den höheren Drucken entsprechenden Kurvenäste zeigen genau eine Steigung von 45°, gehorchen also dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz. Die im Gebiet der kleinen Drucke liegenden Äste treffen die Abszisse in einem größeren Winkel als 45°, gehorchen also der Gleichung von Wo. Ostwald und A. de Waele. Die graphische Bestimmung von n ist nicht sehr genau; es wurden daher n-Werte, die über und unter dem graphisch ermittelten lagen, in die Exponentialgleichung eingesetzt und die $1/K$-Werte berechnet, wie die Beispiele in Tabelle XIIIa—c zeigen. Der n-Wert, der die kleinsten Abweichungen von $1/K$ ergibt und vor allem keinen Gang dieser Werte aufweist, ist der genaueste. Die aus Messung bei fast gleichem Schergefälle erhaltenen $1/K$-Werte sind durch Klammern verbunden und gemittelt worden. Die gefundenen Konstanten für die 16,5proz. Lösung von $(C_5H_{11})_4NJ$ in CCl_4 betragen bei 0° C: $n = 1{,}105$, $K = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$; bei 11,7° C: $n = 1{,}065$, $K = 2{,}10 \cdot 10^{-4}$ und bei 19,8° C: $n = 1{,}07$ und $K = 2{,}75 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle XII. Druckviskosimetrie einer 42proz. Lösung von $(C_4H_9)_4NJ$ in CCl_4 bei 19,8° C. t = Durchlaufszeit in sec für 0,02 ccm; Kapilare: $r = 0{,}0408$ cm; $l = 28{,}4$ cm.

p	t	$p \cdot t$	G	η
84,1	12,2	1025	23,02	1,929
83,5	12,25	1022	22,97	1,924
46,77	21,2	993	13,26	1,903
46,6	21,75	1012	13,05	1,903
27,3	37,4	1020	7,53	1,919
27,15	38,5	1045	7,32	1,967
13,70	76,4	1042	3,68	1,970
13,55	78,0	1054	3,61	1,984
7,62	133,7	1018	2,10	1,915
7,20	141,7	1021	1,99	1,920
3,36	309,6	1040	0,910	1,955
3,27	341,4	1114	0,825	2,098
1,45	825,0	1195	0,341	2,250
1,03	1280	1320	0,220	2,462

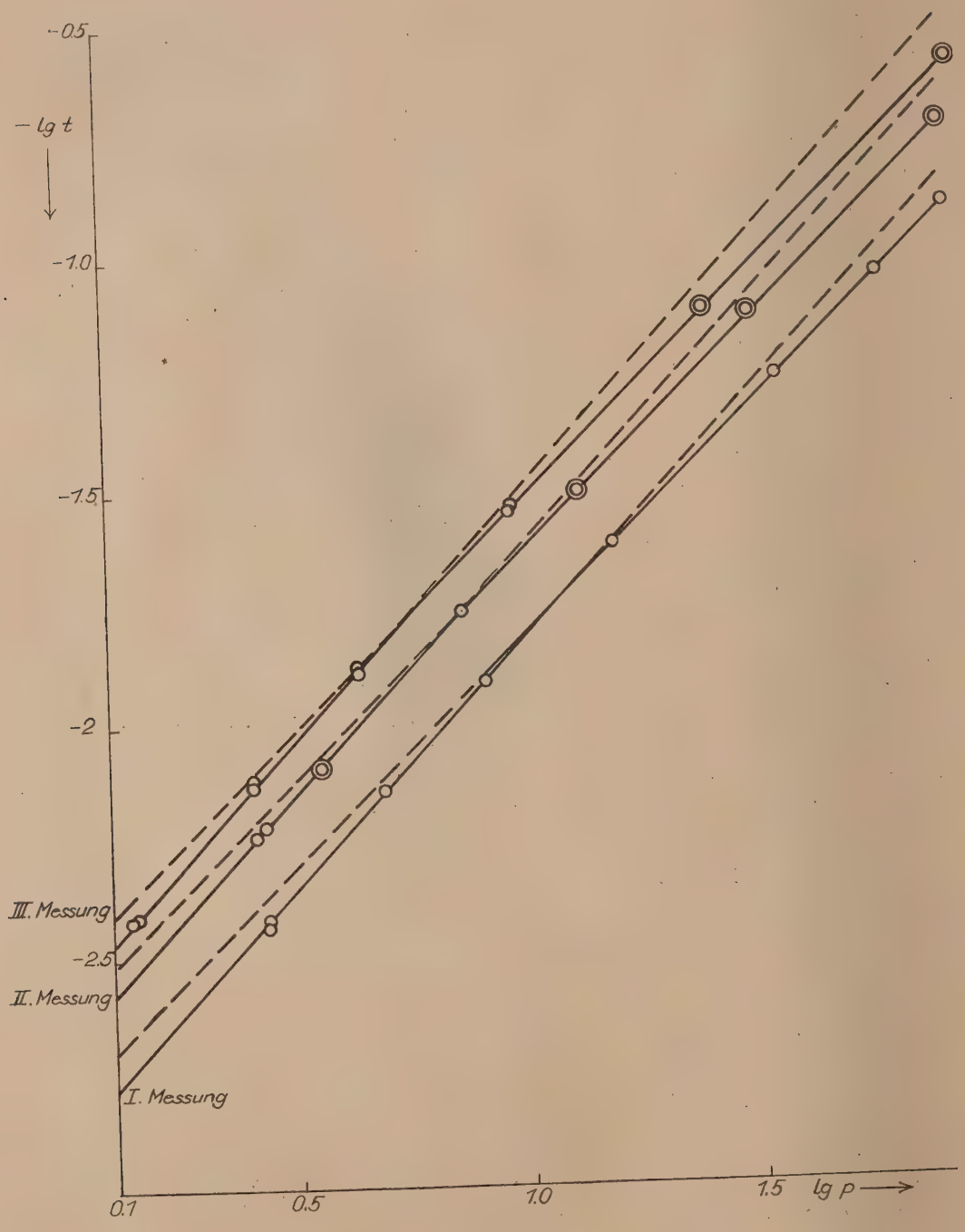

-0.5
− lg t
-1.0
-1.5
-2
III. Messung
-2.5
II. Messung
I. Messung
0.1
0.5
1.0
1.5
lg p

Fig. 12

Tabelle XIIIa.
Prüfung der Gleichung: $1/K = t \cdot p^n$.

t	p	$1/K$	
1. $(C_5H_{11})_4NJ$ in CCl_4 bei 0° C, t in sec für 1 ccm, p Druck in cm Wassersäule für $n = 1{,}105$			
802	8,16	8035	
1375	4,88	7950	
2600	2,72	7850	8050
2734	2,72	8250	
		$1/K = 8050$, $K = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$	

Tabelle XIIIb.

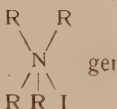
2. $C(_5H_{11})_4NJ$ in CCl_4 bei 11,7° C für $n = 1{,}065$			
575	7,27	4760	
1232	3,57	4780	4800
1252	3,54	4820	
1732	2,57	4740	
1652	2,68	4730	
		$1/K = 4765$, $K = 2{,}10 \cdot 10^{-4}$	

Tabelle XIIIc.

3. $(C_5H_{11})_4NJ$ in CCl_4 bei 19,8° C für $n = 1{,}07$			
766	4,32	3666	3640
755,5	4,32	3616	
1348,5	2,55	3684	3642
1322	2,53	3600	
2594	1,38	3660	3635
2480	1,42	3610	
		$1/K = 3640$, $K = 2{,}75 \cdot 10^{-4}$	

Man sieht aus den Zahlenwerten des Exponenten deutlich, daß die Abweichungen vom Hagen-Poiseuille'schen Gesetz bei 0° am größten sind ($n = 1{,}105$), während der Einfluß der Temperatur zwischen 11,7 und 19,8° nur unerheblich ist bzw. innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Wie zu Anfang der Arbeit erwähnt, besitzt nur die gefärbte Pseudoform größere Löslichkeit in Lösungsmitteln mit kleiner D.K. und eignet sich deshalb für die viskosimetrischen Untersuchungen. Es entsteht natürlich die Frage, ob durch die Umlagerung die Viskosität merklich verändert wird. Es läßt sich nun zeigen, daß dies nicht der Fall ist. Die beiden Formen besitzen, wie aus beistehenden zwei Versuchsprotokollen hervorgeht, dieselbe Viskosität. Auch siebenstündiges Erhitzen auf 75°, das nach den obenstehenden Photometerkurven die Umlagerung fast vollständig herbeigeführt hat, ändert nichts an der Viskosität der Lösung. Man kann daher schließen, daß die Umlagerung in die Pseudoform nicht für das Auftreten von Strukturviskosität verantwortlich ist, daß mit anderen Worten auch die ungefärbte Modifikation Strukturviskosität zeigen würde, wenn sie in genügendem Maße in CCl_4 löslich wäre.

Tabelle XIV. Viskosität einer 2,4proz. Lösung von $(C_5H_{11})_4NJ$ in CCl_4 vor und nach der Umlagerung:  gemessen in einem Ostwald-Viskosimeter bei 20°. Kapillare: $r = 0{,}0856$ cm; $l = 6{,}20$ cm.

Durchlaufszeit t. Mittelwert aus 5 Messungen	$\eta_{relativ}$
11,7 sec für reines Lösungsmittel	(1)
23,8 sec für 2,49proz. Lösung vor der Umlagerung	**2,035**
23,75 sec für 2,49proz. Lösung nach der Umlagerung	**2,030**

Druckviskositätsverhältnisse einer 7,6proz. Lösung von $(C_5H_{11})_4NJ$ in CCl_4 nach verschieden langer Erhitzungsdauer auf 75° C. Meßtemperatur 12,9° C. p = Druckdifferenz in cm Wassersäule; t = Durchflußzeit in sec für 0,1 ccm. Kapillare: $r = 0{,}0408$ cm; Länge $l = 28{,}4$ cm.

nach 1 Stunde Erhitzung auf 75°			nach 4 Stunden Erhitzung auf 75°			nach 7 Stunden Erhitzung auf 75°		
p	t	$p \cdot t$	p	t	$p \cdot t$	p	t	$p \cdot t$
50,58	3,1	157	24,68	6,4	159	24,8	6,4	157,5
50,4	3,1	156,5	24,59	6,4	157,5	24,65	6,35	156,5
15,1	10,15	153	13,13	11,8	155	11,16	14,25	159,5
15,17	10,2	154	13,12	11,8	155	11,0	14,5	159,5
7,17	21,6	155	5,61	27,9	157	6,5	24,7	161
7,17	21,7	155,5	5,61	27,5	154	6,41	24,6	158
2,84	54,5	155	2,66	59	157	2,69	60,7	163,5
2,81	55,45	155,5	2,66	57,9	154	2,58	62,5	161
1,18	134,6	158,8	1,1	138	152	1,09	143	156
0,98	161,3	158						

Daß das Auftreten kolloider Eigenschaften für diese Salze in geeigneten Lösungsmitteln nicht nur auf die gefärbte Pseudoform beschränkt ist, geht auch daraus hervor, daß eine Suspension des farblosen Amylsalzes in Benzol nach einigen Tagen unter Quellung und Aufhellung zu einer Gallerte erstarrt, die sich beim Schütteln wieder verflüssigt, also thixotropes Verhalten zeigt.

3. Das P. von Schroeder'sche Paradoxon. Bei der Röntgenoskopie des gequollenen Tetraisoamylammoniumjodids in Benzol trat folgende Aufgabe auf: Ein Tropfen der gequollenen Substanzsuspension sollte in einer gesättigten Benzolatmosphäre von einem Röntgenstrahl gestreift werden. Es wurden Vorversuche in kleinen Glasgefäßen angestellt, um zu beobachten, wie lange dieser Tropfen unverändert bliebe. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß ein Tropfen der Suspension in einer Drahtöse in ein fest verschließbares Gefäß dicht über einer Oberfläche flüssigen Benzols eingeführt wurde. Schon nach ca. 8 Stunden wurde eine fast vollkommene Entquellung beobachtet. Der Tropfen wurde fest, vollständig weiß und gab beim Zerreiben ein trockenes Pulver. Diese Beobachtung gab Anlaß, diese Erscheinung näher zu untersuchen.

Das in Benzol gequollene Amylsalz (eine 16,8proz. Suspension) wurde zunächst in ein offenes Wägegläschen gefüllt und in einem verschlossenen Zylinder aufgestellt. In dem Zylinder war vorher bis zu ungefähr gleicher Höhe Benzol eingefüllt worden. Der Zylinder wurde dann gut verschlossen in einen Thermostaten von 20° gehängt. Nach 89 Stunden wurde ein Benzolverlust von 78,5 Proz. gemessen. In einem Kontrollversuch wurde reines Benzol in das Wägegläschen gefüllt und nur eine Abnahme von 5,6 Proz. nach 69 Stunden beobachtet.

Wir haben es hier offenbar mit einem neuen Fall des P. von Schroeder'schen Paradoxons[28]) zu tun: Ein Stück gequollenes Gel verliert in einem abgeschlossenen Gefäß, das mit dem Dampf des Quellungsmittels gesättigt ist, einen erheblichen Teil seines Quellungsmittels, im vorliegenden Fall sogar bis zur Entstehung eines trockenen Rückstandes (Tropfenversuch).

[28]) Deluc, Philos. Trans. Roy. Soc. London **81**, 1 und 389 (1791); P. v. Schroeder, Z. physik. Chem. **45**, 109 (1903); W. D. Bancroft, J. physic. Chem. **16**, 395 (1912); L. K. Wolff und E. H. Buchner, Z. physik. Chem. **89**, 271 (1915); I. R. Katz, Kolloid-Beih. **9**, 49 (1917); D. J. Lloyd, Biochem. J. **14**, 147 (1920); P. Stamberger, Kolloid-Z. **45**, 239 (1928); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **1928**; P. Bary, C. R. Acad. Sci. **190**, 1227 (1930); **191**, 1325 (1931); H. Freundlich, Kapillarchemie II (Leipzig 1932), 611; E. H. Buchner, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **1929**, 1047.

Diese Ergebnisse stehen zunächst in auffälliger Übereinstimmung mit den Messungen von P. Walden, der bei diesem Salz die höchst merkwürdige Erscheinung einer Siedepunktserniedrigung in Benzol fand, die also einer Dampfdruckerhöhung entsprechen würde, wie folgende Beispiele aus der russischen Abhandlung P. Walden's in Tabellen XV und XVI zeigen. Anderseits stehen diese Resultate offenbar im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz, wie schon von anderen Autoren bemerkt wurde.

Tabelle XV.

Siedepunktsbestimmungen von Lösungen von $(C_5H_{11})_4NJ$ in Benzol [P. Walden[29])]. c = Konzentration; t = beobachteter Siedepunkt; Δt = Siedetemperaturänderung.

c Proz.	t	Δt^0
0	4,043	0
0,90	4,050	+ 0,007
2,22	3,976	— 0,067
3,16	3,970	— 0,073
4,11	3,970	— 0,073
0	4,221	0
1,14	4,214	— 0,007
3,02	4,196	— 0,025
5,60	4,198	— 0,023
8,27	4,196	— 0,025
11,76	4,205	— 0,016
0	4,151	0
4,01	4,108	— 0,043
7,08	4,096	— 0,055
10,70	4,114	— 0,037
13,92	4,112	— 0,039

Tabelle XVI. Siedepunktsbestimmung von $(C_5H_{11})_4NJ$ in CCl_4 gelöst[30]).

c Proz.	t	Δt^0	c Proz.	Δt^0
0	3,174	0	1,20	— 0,049
0,80	3,131	— 0,043	2,53	— 0,046
1,99	3,103	— 0,071	3,89	— 0,037
3,54	3,090	— 0,084	5,23	— 0,025
4,76	3,095	— 0,079	6,17	— 0,021
5,89	3,104	— 0,070		

Es sei darauf verzichtet, auf die verschiedenen Erklärungen dieses scheinbaren Widerspruchs zum zweiten Hauptsatz an dieser Stelle einzugehen, da die Erscheinung weiterhin experimentell untersucht wird. Es sei nur bemerkt,

[29]) P. Walden, Bull. Acad. Sci. St. Petersburg **1914**, 1172 u. f. Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln (Dresden und Leipzig 1923), 224.

[30]) P. Walden, Bull. Acad. Sci. St. Petersburg **1915**, 237.

daß bisher noch keine überzeugende und allgemein angenommene Erklärung des P. von Schroeder'schen Paradoxons vorliegt.

C. Schlußbemerkungen.

Voranstehende Versuche zeigen, daß die tetraalkylierten Ammoniumsalze in organischen Lösungsmitteln mit niedriger D.K. tatsächlich mannigfache kolloide Erscheinungen aufweisen, obschon das Ausgangsmaterial aus typischen Kristallen besteht. Nicht nur die Lösungen dieser Salze ergeben Assoziationsgrade von ca. unendlich (oder gar Dampfdruckerhöhung) und zeigen damit an, daß im Gleichgewichtszustande wirklich Systeme von kolloider Dispersität vorliegen; vielmehr findet man auch beim Übergang der festen Kristalle in den gelösten Zustand die typischen Kolloiderscheinungen der Quellung. Hinzu kommt das Auftreten von Strukturviskosität in gewissen konzentrierten Lösungen und die flüssige Entmischung bei höheren Temperaturen, die stark an die Erscheinungen der Koazervation erinnert. Es zeigt sich also, daß auch wohldefinierte Kristalle einfach je nach dem Lösungsmittel typische Kolloiderscheinungen zeigen und kolloide Lösungen ergeben können, und daß, wie schon in der Einleitung erwähnt, auch bei der spontanen Entstehung von Solen keineswegs eine komplizierte „hochmolekulare" chemische Zusammensetzung hierfür unbedingte Voraussetzung ist. Man darf also aus dem Vorliegen eines durch Auflösung entstandenen resolublen Organosols nicht vorbehaltlos den Schluß ziehen, daß auch die feste Ausgangssubstanz ein großes Molekulargewicht besitzt.

Es ist wahrscheinlich, daß Fälle, in denen sich Kristalle in geeigneten Lösungsmitteln spontan zu Solen auflösen, gar nicht so selten sind, falls man nur die Auswahl der Lösungsmittel genügend weit faßt. So sei zum Beispiel daran erinnert, daß auch Metalle, z. B. Legierungen von Natrium und Blei oder Natrium und Zinn, sich spontan in flüssigem Ammoniak (bei niedriger Temperatur, um Amidbildung über die zur Peptisation nötige Konzentration zu vermeiden) kolloid auflösen, wie von Wo. Ostwald[31]) schon im Jahre 1911 vermutet und von E. Zintl[32]) vor einigen Jahren direkt ultramikroskopisch gezeigt wurde.

Was für ausgebildete Kristalle einfacher zusammengesetzter Stoffe gilt, trifft wahrscheinlich ebenso oder erst recht zu für vektoriale Systeme von geringerem Ordnungsgrade und notorischer „Mosaikstruktur", wie z. B. für die Zellulosefasern. Wenn einfache Kristalle je nach dem Lösungsmittel in Ionen oder in Mizellen zerfallen können, so wird man ein gleiches Verhalten bei ihren komplexen Strukturen erst recht erwarten können, und sollte dieser Befund nicht schon vorliegen, so hätte man jetzt besondere Gründe, nach ihm zu suchen. Daß in beiden Fällen chemische Faktoren eingreifen und für die verschiedenen Lösungsdispersitäten verantwortlich zu machen sind, ändert nichts an der Richtigkeit des Schlusses, daß die viel diskutierte Frage „mizellare oder molekulare Lösung" auch bei der Zellulose gar nicht entschieden werden kann ohne Rücksicht auf die Spezifität des Lösungsmittels. Ein Satz wie „Zellulose und ihre Derivate lösen sich als Moleküle und nicht als Mizellen", ist ohne Angabe des gemeinten Lösungsmittels, aber auch der gewählten Konzentration oder Temperatur bedeutungslos.

D. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein einfaches Verfahren zur Herstellung von $(C_3H_7)_4NJ$, $(C_4H_9)_4NJ$ und $(C_5H_{11})_4NJ$ mit guten Ausbeuten und hohem Reinheitsgrad beschrieben.

2. Die Umwandlung „echtes Salz" in „Pseudosalz" wurde zeitlich photometrisch und viskosimetrisch verfolgt.

3. In einigen organischen Lösungsmitteln wurden bei höheren Temperaturen flüssig-flüssige Entmischungen beobachtet und näher beschrieben.

4. Die Kristalle der genannten Salze quellen in bestimmten organischen Lösungsmitteln. Es wurde die Quellung durch Messung des Sedimentvolumens der Kristallpulver in Benzol in der homologen Reihe Methyl- bis Amyl-Salz bestimmt. Eine Suspension der am stärksten quellenden Amylverbindung wurde nach verschiedenen Zeiten viskosimetriert und so der Quellungsverlauf auch zeitlich verfolgt.

5. Die Quellung des Amylsalzes wurde röntgenoskopisch untersucht. Das ungequollene wie das gequollene Salz zeigt eine auffällig große Anzahl von Linien (17 bzw. 25). Auf dem Diagramm des gequollenen Kristalls treten zu den Linien des ungequollenen Kristalls neue Linien hinzu. Es handelt sich also um eine „gitterändernde" Kristallquellung unter Entstehung vermutlich einer Lösungsmittelverbindung.

6. Es wurde eine Anordnung beschrieben, die den Meßbereich des Tsuda-Viskosimeters nach kleinsten Schergefällen hin erweitert.

[31]) Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. **2**, 409 (1911).
[32]) E. Zintl und A. Harder, Z. physik. Chem. Abt. A. **154**, 50 und 85 (1932).

7. Es wurde Strukturviskosität beobachtet bei konzentrierten Lösungen von $(C_5H_{11})_4NJ$ und $(C_4H_9)_4NJ$ in Tetrachlorkohlenstoff. Es wurde die Gültigkeit der Gleichung von Wo. Ostwald und A. de Waele $\frac{V}{t} = K \cdot p^n$ im Strukturgebiet dieser Lösungen festgestellt.

8. Die gequollenen Kristalle zeigen in ausgesprochenem Maße das P. von Schroeder'sche Paradoxon, d. h. starken Verlust an Quellungsmittel in einer mit dem Dampf des Quellungsmittels gesättigten Atmosphäre.

Literaturverzeichnis.

P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nichtwässerigen Lösungsmitteln (Dresden und Leipzig 1923).
P. Walden, Kolloid-Z. **27**, 97 (1920); Z. physik. Chem. **94**, 310 und 353 (1919).
P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen (Leipzig 1924).
A. W. Hoffmann, Liebigs Ann. **79**, 24 (1851).
H. Malbot, Ann. Chem. et Phys. (VI) **13**, 506 (1888).
P. Walden, Z. physik. Chem. **130**, 508 (1927); **160**, 59 (1923).
Fr. Hein und H. Pauling, Z. physik. Chem. **165**, 352 und 358 (1933).
A. Hantzsch, Z. Elektrochem. **29**, 233 (1923); Berl. Ber. **52**, 1544 (1919).
S. H. Nawazish-Ali und R. Samuel, Nature London **137**, 72 (1936); Chem. Zbl. **1936**, I, 1844.
A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 1779 (1911).
W. E. S. Turner, J. Chem. Soc. **99**, 891 (1914).
Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 218 (1913).
Wo. Ostwald und P. Wolski, Kolloid-Z. **27**, 78 (1920).
Wo. Ostwald und G. Frenkel, Kolloid-Z. **43**, 296 (1927).
Fr. Halle, Kolloid-Z. **69**, 330 (1934).
I. R. Katz, Die Quellung, I. und II. Teil. Erg. exakt. Naturwiss. Bd. 3 und 4, S. 316 bzw. 154.
K. Heß und C. Trogus, Erg. techn. Röntgenkunde **4**, 21 (1934).
I. C. Derksen und I. R. Katz, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 652 (1924).
U. Hofmann, Kolloid-Z. **69**, 351 (1934).
Krishnamurti, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **3**, 306 (1928/29).
K. Heß und P. Rabinowitsch, Kolloid-Z. **64**, 257 (1933).
G. Hüttig, Kolloid-Z. **35**, 337 (1924).
S. Tsuda, Kolloid-Z. **45**, 325 (1927).
W. Philippoff, Kolloid-Z. **75**, 155 (1936).
E. Hatschek, Kolloid-Z. **13**, 95 (1913).
Wo. Ostwald, V. Trakas und R. Köhler, Kolloid-Z. **46**, 136 (1928).
W. Haller und V. Trakas, Kolloid-Z. **47**, 304 (1929).
Kroepelin, Kolloid-Z. **47**, 294 (1929).
Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 105, 157, 248 (1925).
P. Walden, Bull. Acad. Sci. St. Petersburg **1914**, 1172 u. f.; **1915**, 237.
P. v. Schroeder, Z. physik. Chem. **45**, 109 (1903).
Deluc, Philos. Trans. Roy. Soc. London **81**, 1 und 389 (1791).
W. D. Bancroft, J. physic. Chem. **16**, 395 (1912).
L. K. Wolff und E. H. Buchner, Z. physik. Chem. **89**, 271 (1915).
I. R. Katz, Kolloid-Beih. **9**, 49 (1917).
D. J. Lloyd, Biochem. J. **14**, 147 (1920).
P. Stamberger, Kolloid-Z. **45**, 239 (1928); Recueil Trav. chim. Pays-Bas **1928**.
E. Buchner, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **1929**.
P. Bary, C. R. Acad. Sci. **190**, 1227 (1930); **191**, 1325 (1930).
H. Freundlich, Kapillarchemie II (Leipzig 1932), 611.
Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. **2**, 409 (1911).
E. Zintl und A. Harder, Z. physik. Chem. **154**, 50 und 85 (1932).

Dielektrische Untersuchungen der Azetonlösungen der Nitro- und Azetylzellulosen.

Von S. Lee und I. Sakurada. (Eingegangen am 28. September 1937.)

(Aus dem Technisch-chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Kioto.)

Im Anschluß an die vorhergehenden dielektrischen Untersuchungen der Benzollösungen der Äthyl-, Benzyl-[1]) und Palmitylzellulosen[2]) und Chloroformlösungen der Triazetylzellulosen[3]) und -stärke[4]) wird in der vorliegenden Abhandlung über die dielektrischen Untersuchungen der Azetonlösungen der Nitro- und Azetylzellulosen berichtet.

[1]) I. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z. **72**, 320 (1935).
[2]) I. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z., im Druck.
[3]) I. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z. **71**, 94 (1935).
[4]) I. Sakurada und S. Lee, Kolloid-Z., im Druck.

Messung der Dielektrizitätskonstante.

1. Die Kapazitätsmessung nach der gewöhnlichen Schwebungsmethode ist für die Messung von Azetonlösungen völlig ungeeignet, weil hier der störende Einfluß des Eigenleitvermögens der Lösung sich so stark geltend macht, daß die Schwingungen sehr stark gedämpft werden oder überhaupt nicht mehr entstehen. Daher diente zur Messung der D.K. eine Resonanzapparatur[5]). Fig. 1 zeigt das Schaltungsschema der Apparatur. Der Sender nach Hartley wurde mit dem Resonanzkreis durch die Spule lose gekoppelt.

[5]) M. Jezewski, Physik. Z. **34**, 88 (1933).

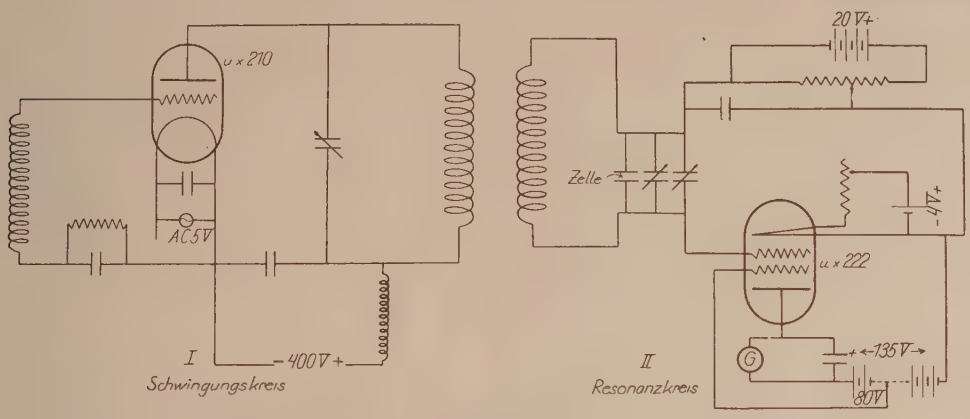


Fig. 1. Schaltungsschema der Resonanzapparatur für die D.K.-Messung.

Der Resonanzkreis entspricht im wesentlichen dem von Malone und Ferguson[6]). Durch Wechseln der Spule konnte die Frequenz des zur Messung verwendeten Wechselstroms geändert werden. Die Frequenz entspricht einer Wellenlänge von 42, 60, 85, 130 bzw. 170 m. Einstellung des Resonanzpunktes geschieht mit Hilfe eines Galvanometers.

Bei dieser Apparatur machen sich Leitvermögen von Azeton und Azetonlösungen der Azetylzellulose und einiger Nitrozellulosen nicht störend bemerkbar, so daß sich eine Korrektion erübrigt. Dies ist der Fall besonders dann, wenn die Konzentration der Lösung nicht hoch und die Wellenlänge nicht zu kurz ist. Obwohl alle Nitrozellulosen eingehend stabilisiert worden waren, war bei einigen Nitrozellulosen infolge des Energieverbrauchs die Ablesung des Galvanometers geringer. Da die gemessenen Kapazitätswerte von dem Leitvermögen beeinflußt werden, ist natürlich hier eine Korrektion erforderlich.

Durch systematische „Verunreinigung“[7]) von Azeton mit sehr kleinen steigenden Mengen Jodkalium konnte nachgewiesen werden, wie Fig. 2 und 3 zeigen, daß zwischen dem Leitvermögen und der davon herrührenden Kapazitätsverschiebung eine fast lineare Abhängigkeit bestand. Das Leitvermögen der Azetonlösungen der Nitrozellulose wurde ebenfalls gemessen; aus dem gemessenen Leitvermögen läßt sich mit Hilfe der oben gewonnenen Standardkurve ohne weiteres die notwendige Kapazitätskorrektur ermitteln.

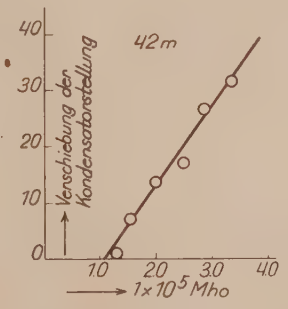


Fig. 2. Standard-Kurve für die Korrektion der Kapazitätsänderung infolge der Leitvermögen (Wellenlänge 42 m).

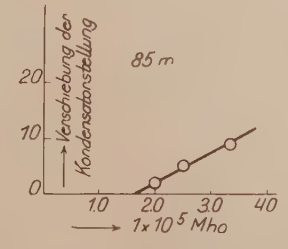


Fig. 3. Standardkurve für die Korrektion der Kapazitätsänderung infolge der Leitvermögen (Wellenlänge 85 m).

Einige Beispiele der Messung des Leitvermögens und Durchführung der Korrektion sind in Tabelle I angegeben.

Versuchsmaterialien.

2. Nitrozellulosen von verschiedenem Nitrierungsgrad und verschiedener Viskosität wurden für die Untersuchung verwendet. Alle Nitro-

[6]) J. G. Malone und A. L. Ferguson, J. Chem. Phys. **1**, 836, 842 (1933).

[7]) Vgl. W. Haller und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 137 (1932).

Tabelle I. Azetonlösung der schwachnitrierten und niederviskosen Nitrozellulose.

Konz. der Lösung in Gew.-Proz. 0	1,176	2,120	4,552	6,663	9,123	11,747
Leitvermögen in $1 \cdot 10^6$ Mho . . . . . <0,3	1,0	1,33	1,67	1,82	2,04	2,5
Wellenlänge 85 m D.K. ohne Korrektur 22,020	22,038	21,935	21,874	21,814	21,729	21,527
Notwendige Korrektur $\Delta\varepsilon$ 0	0	0	0	—0,018	—0,045	—0,081
Wellenlänge 42 m D.K. ohne Korrektur 23,450	23,393	23,350	23,299	23,161	23,165	23,905
Notwendige Korrektur $\Delta\varepsilon$ 0	0	—0,045	—0,143	—0,179	—0,233	—0,350

Tabelle II.

Präp. Nr.	Art des Präparates	Stickst.- bzw. Essigs.-gehalt in Proz.	Zahl der umgesetzten OH-Gruppen pro C_6	Molekul.-gewicht des Grundmoleküls	$(\eta_{sp}/c)_{c\to 0}$	P_E
1	Nitrozellulose, schwachnitriert, hochviskos . . .	10,33	1,8	243	3,86	47,0
2	Nitrozellulose, schwachnitriert, niederviskos II .	11,57	2,2	261	1,55	50,6
3	Nitrozellulose, schwachnitriert, niederviskos I .	11,78	2,2	261	1,49	50,6
4	Nitrozellulose, hochnitriert, hochviskos	13,16	2,7	284	9,65	58,2
5	Nitrozellulose, hochnitriert, niederviskos II . .	13,48	2,8	288	2,31	61,2
6	Nitrozellulose, hochnitriert, niederviskos I. . .	13,65	2,8	288	2,63	61,2
7	Cellit L	53,9	2,35	261	1,243	60,8

zellulosen wurden im Laboratorium hergestellt[8]) und durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser + Eisessig (1:1) genügend stabilisiert. Azetylzellulose ist handelsübliches Zellit L. Veresterungsgrad, Viskosität und Elektronenpolarisation der Substanzen sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Versuche und Versuchsergebnisse.

3. Dielektrische Messungen wurden nicht nur in Azeton, sondern auch in Azeton—Hexan und Äthylazetat durchgeführt. Messungstemperatur war immer 20 bzw. 30° C. Besonders bei den hochviskosen Präparaten war es schwer, mit der Konzentration noch höher zu gehen. Die Resultate sind in den Tabellen V—IX angegeben. Die Polarisation wurde so berechnet, als ob Azeton eine dipollose Flüssigkeit wäre (vgl. hierzu Gleichung (1) des folgenden Abschnittes). Durch das Auflösen von Nitrozellulose findet sicher Bindung der Azetonmoleküle mit Nitrozellulose und teilweise Desassoziation der assoziierten Azetonmoleküle statt. Die so berechnete spezifische Polarisation P_S bedeutet daher nur die scheinbare. Die Molekularpolarisation bezieht sich auf das C_6-Grundmolekül der Zellulose. Für die Versuchsreihe in den Tabellen III, IV und V war Korrektion infolge der Leitvermögen nötig, während sie sich bei den in Tabellen VI, VII, VIII und IX angegebenen erübrigte.

Tabelle III. Nitrozellulose, schwach nitriert und niederviskos I (Präp. 3) in Azeton, Temperatur 20° C.

Konz. der Lösung in Gew.-Proz.		0	1,176	2,120	4,552	6,663	9,123	11,747
		Dichte der Lösung d						
		0,79057	0,79588	0,80029	0,81170	0,82270	0,83393	0,84530
		D.K.						
Wellenlänge	42 m	23,450	23,393	23,305	23,156	22,982	22,932	22,555
	85 m	22,020	22,038	21,935	21,874	21,796	21,684	21,446
	170 m	21,790	21,733	21,717	21,711	21,666	21,511	21,380
		Spezifische Polarisation P_s						
	42 m	0,443	0,453	0,437	0,442	0,421	0,447	0,458
	85 m	0,454	(0,495)	0,451	0,451	0,448	0,453	0,467
	170 m	0,455	0,442	0,450	0,462	0,445	0,455	0,474

[8]) I. Sakurada und A. Kotera, Cellulosechemie **17**, 130 (1936).

Tabelle IV. Nitrozellulose, schwach nitriert und hochviskos (Präp. 1) in Azeton, Temperatur 20° C.

Konz. der Lösung in Gew.-Proz.		0	1,7031	2,4699	2,7941	4,0152	4,0305
		Dichte der Lösung d					
		0,7906	0,7984	0,8021	0,8036	0,8094	0,8096
		D.K. ε					
Wellenlänge	42 m	23,450	23,392	23,353	23,378	23,329	23,259
	60 m	22,590	22,593	22,583	22,574	22,560	22,570
	85 m	22,020	22,015	22,018	22,018	21,991	21,990
	130 m	21,880	21,855	21,868	21,882	21,848	21,821
	170 m	21,790	21,804	21,770	21,817	21,837	21,745
		Spezifische Polarisation P_s					
	42 m	0,449	0,452	0,444	0,454	0,456	0,438
	60 m	0,463	0,465	0,463	0,463	0,463	0,459
	85 m	0,464	0,470	0,463	0,466	0,462	0,457
	130 m	0,459	0,460	0,458	0,465	0,461	0,451
	170 m	0,467	0,474	0,458	0,470	0,473	0,454

Tabelle V. Nitrozellulose, hochnitriert und niederviskos I (Präp. 6) bzw. hochviskos (Präp. 4) in Azeton, Temp. 20° C.

		Präparat 6			Präparat 4			
Konz. der Lösung in Gew.-Proz.		0	2,735	4,548	0	1,4231	1,9655	2,1673
		Dichte der Lösung d						
		0,79057	0,80288	0,81172	0,79060	0,7971	0,7997	0,8007
		D.K. ε						
Wellenlänge	42 m	23,450	23,312	22,955	23,450	23,283	23,250	23,243
	60 m	—	—	—	22,590	22,448	22,400	22,390
	85 m	22,020	21,897	21,742	22,020	21,901	21,864	21,844
	130 m	—	—	—	21,880	21,801	21,740	21,695
	170 m	21,709	21,701	21,666	21,790	21,725	21,691	21,707
		Spezifische Polarisation P_s						
	42 m	0,420	0,425	0,414	0,408	0,406	0,409	0,410
	60 m	—	—	—	0,405	0,408	0,403	0,405
	85 m	0,447	0,460	0,434	0,413	0,418	0,412	0,410
	130 m	—	—	—	0,418	0,431	0,417	0,405
	170 m	0,460	0,466	0,455	0,434	0,438	0,429	0,436

Tabelle VI. Nitrozellulose, hochnitriert und niederviskos I (Präp. 6) bzw. Nitrozellulose, schwach nitriert und niederviskos I (Präp. 3) in Azeton—Hexan (1,8 g : 1 g). Temperatur 20° C.

		Präparat 6				Präparat 3			
Konz. d. Lösg. in Gew.-Proz.		0	3,1651	4,6472	5,7037	0	2,4286	3,1986	4,8480
		Dichte der Lösung d							
		0,73712	0,75097	0,75786	0,76299	0,73712	0,74770	0,75099	0,75747
		D.K. ε							
Wellenlänge	42 m	12,891	12,802	12,711	12,655	12,891	12,891	12,918	12,928
	60 m	12,312	12,220	12,145	12,080	12,312	12,321	12,350	12,334
	85 m	12,038	11,947	11,894	11,858	12,038	12,095	12,129	12,119
	130 m	11,989	11,901	11,854	11,791	11,989	12,061	12,070	12,100
	170 m	12,160	12,078	12,047	11,971	12,160	12,201	12,249	12,252
		Spezifische Polarisation P_s							
	42 m	0,451	0,401	0,375	0,366	0,418	0,453	0,474	0,497
	60 m	0,448	0,390	0,371	0,355	0,422	0,451	0,475	0,491
	85 m	0,448	0,387	0,376	0,369	0,452	0,490	0,510	0,510
	130 m	0,448	0,386	0,379	0,361	0,452	0,502	0,503	0,521
	170 m	0,448	0,396	0,391	0,368	0,452	0,480	0,506	0,514

Tabelle VII. Nitrozellulose, hochnitriert und niederviskos II (Präp. 5) in Äthylazetat, Temp. 30° C, Wellenlänge 85 m.

Konz. der Lösung in Gew.-Proz.	Dichte d	D.K. ε	Spezifische Polarisation P_S
0	0,88815	6,094	0,387
0,6981	0,89125	6,098	0,384
1,950	0,89680	6,107	0,392
2,740	0,90042	6,111	0,388
3,549	0,90422	6,112	0,387
4,711	0,90977	6,117	0,375
5,630	0,91413	6,129	0,382
7,446	0,92106	6,138	0,397

Tabelle VIII. Nitrozellulose, schwach nitriert und niederviskos II (Präp. 2) in Äthylazetat, Temp. 30° C., Wellenlänge 85 m.

Konz. der Lösung in Gew.-Proz.	Dichte d	D.K. ε	Spezifische Polarisation P_S
0	0,88815	6,094	0,544
0,5967	0,89074	6,114	0,531
1,1963	0,89340	6,140	0,555
2,2411	0,89835	6,181	0,544
3,1311	0,90220	6,218	0,553
4,2434	0,90750	6,257	0,543
5,576	0,91380	6,303	0,535

Tabelle IX. Cellit L (Präp. 7) in Azeton, Temperatur 20° C.

Konz. der Lösung in Gew.-Proz.		0	2,4993	4,7847	6,5417	8,6676	11,0560
		Dichte der Lösung d					
		0,79057	0,79970	0,80879	0,81541	0,82460	0,83363
		D.K. ε					
Wellenlänge	42 m	23,45	23,11	22,86	22,60	22,32	21,96
	85 m	22,02	21,81	21,55	21,31	21,09	20,79
	170 m	21,79	21,66	21,41	21,21	21,01	20,73
		Spezifische Polarisation P_s					
	42 m	0,517	0,524	0,518	0,520	0,508	0,514
	85 m	0,523	0,547	0,522	0,520	0,510	0,517
	170 m	0,535	0,565	0,533	0,532	0,519	0,526

Diskussion der Versuchsergebnisse.

4. Die spezifische Polarisation der Zelluloseester in polaren Lösungsmitteln.

Wie wohl bekannt, läßt sich die spezifische Polarisation einer gelösten Substanz in einem nichtpolaren Lösungsmittel durch die Beziehung

$$P_S = \frac{P \cdot 100 - P_L C_L}{C_S} \qquad (1)$$

(P_S = spez. Polarisation des Zelluloesesters, P = spez. Gesamtpolarisation der Lösung, C_S = Konz. des Zelluloseesters in Gew.-Proz. und C_L = Konz. des Lösungsmittels in Gew.-Proz.) leicht ermitteln. Da in polaren Lösungsmitteln vor allem die Wechselwirkung zwischen Lösungsmitteln und gelöster Substanz in Frage kommt, muß die obige Gleichung folgenderweise modifiziert werden:

$$100\, P = P_C \cdot C_S + P_L (C_L - C_{geb}) + P_{geb} \cdot C_{geb}, \qquad (2)$$

wobei P_C die spez. Polarisation des Zelluloseesters, P_{geb} die mittlere spez. Polarisation des an den Zelluloseester gebundenen Lösungsmittels und C_{geb} deren Konz. in Gew.-Proz. der Gesamtmenge der Lösung bedeutet. Bei dieser Berechnung wurde einfachheitshalber angenommen, daß für die Polarisationsänderung ausschließlich das Lösungsmittel verantwortlich ist, daher kann P_{geb} eventuell auch negativ sein. Da weder P_{geb} noch C_{geb} bekannt ist, wurde in der vorliegenden Mitteilung mit Hilfe der Gleichung (1) die scheinbare spez. Polarisation P_S bzw. die scheinbare Molekularpolarisation P_G in bezug auf das Grundmolekül berechnet:

$$P_G = G \cdot P_S$$

(G = Molekulargewicht des Grundmoleküls.)

Zwischen der scheinbaren und der wahren spez. Polarisation besteht die folgende Beziehung:

$$P_S = P_C - (P_L - P_{geb}) \frac{C_{geb}}{C_S}. \qquad (3)$$

In der obigen Gleichung sind prinzipiell P_C, P_{geb} und C_{geb}/C_S konzentrationsabhängig.

5. Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen bzw. Molekularpolarisation.

Wie aus den vorangehenden Tabellen und Fig. 4 und 5 hervorgeht, zeigen die verschiedenen Nitrozellulosen in Azeton- bzw. Äthylazteat keine Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation bzw. spez. Polarisation. In diesem Zusammenhang ähneln die Lösungen der früher untersuchten Chloroformlösung der Triazetyl-

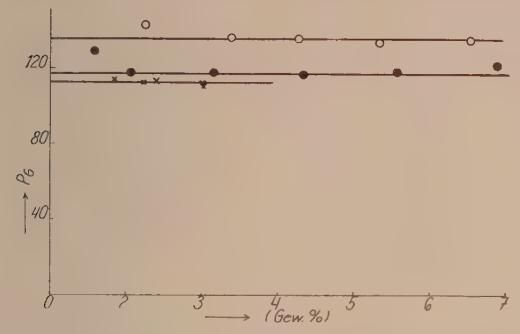


Fig. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation der Nitro- und Azetylzellulosen in Azeton (Wellenlänge 85 m). ○ Cellit, ● Nitrozellulose Präparat 3, × Nitrozellulose Präparat 1.

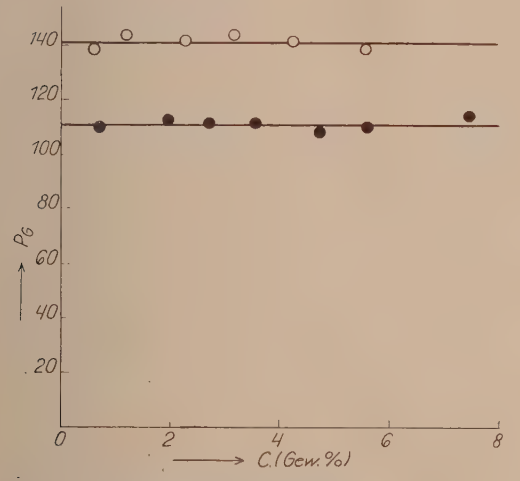


Fig. 5. Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation der Nitrozellulosen in Äthylazetat (Wellenlänge 85 m). ○ schwachnitriert, Präparat 2, ● hochnitriert, Präparat 5.

zellulose und unterscheiden sich stark von Benzollösungen der Äthyl- bzw. Benzylzellulose, bei denen eine sehr deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation sich bemerkbar machte.

Diese experimentell festgestellte Konzentrationsabhängigkeit von P_S kann nach Gleichung (3) gedeutet werden. 1. P_C und $(P_{geb}-P_L)\frac{C_{geb}}{C_S}$ sind konzentrationsunabhängig, 2. Veränderung von P_C infolge der Assoziation und $(P_{geb}-P_L)\frac{C_{geb}}{C_S}$ infolge der Solvatation in Abhängigkeit der Konzentration kompensieren sich so, daß die Bruttoveränderung Null wird. Es ist aber schwer anzunehmen, daß in allen hier untersuchten Fällen eine solche zufällige Kompensation stattfindet. Daher kann man vorläufig die zweite Deutung ausschließen, und nur die erste bleibt übrig.

Aus dieser Überlegung kann gefolgert werden, daß Nitro- und Azetylzellulose in stark polaren Lösungsmitteln wie Azeton, Äthylazetat bzw. Chloroform genügend stark solvatisiert sind, so daß keine Dipolassoziation stattfinden kann, während Äthyl- bzw. Benzylzellulose sich in Benzollösung mit steigender Konzentration immer mehr assoziieren, weil dipolloses Benzol nicht imstande ist, die gelöste Substanz durch Solvatisierung genügend zu stabilisieren.

Aus der Konzentrationsunabhängigkeit der Molekularpolarisation geht ferner hervor, daß mindestens in dem hier untersuchten ziemlich großen Konzentrationsbereiche keine nennenswerte Veränderung der Dipolsolvatation, d. h. C_{geb}/C_S stattfindet, weil sonst nach Gleichung (3) durch Veränderung der Menge des gebundenen Lösungsmittelmoleküls pro Gewichtseinheit des Zelluloseesters eine mehr oder weniger starke Veränderung der Polarisation sich bemerkbar machen müßte.

Es ist sehr interessant, hier die dielektrometrischen Folgerungen mit den osmometrischen zu vergleichen. Die Folgerung, daß bei ziemlich niedrigen Konzentrationen keine starke Assoziation stattfindet, stimmt mit den osmometrischen Ergebnissen gut überein. Dagegen gelangt man in bezug auf die Solvatation durch osmometrische Untersuchungen zu etwas anderen Resultaten als durch die dielektrometrischen

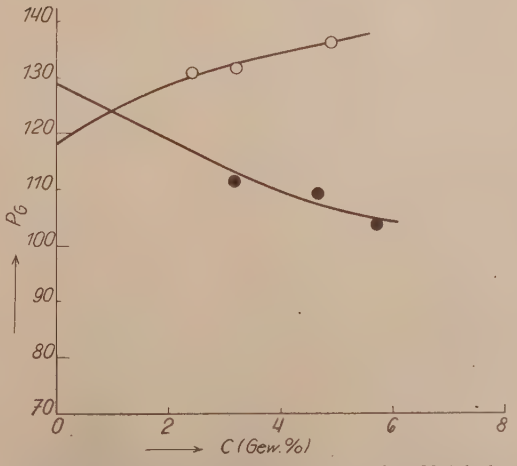


Fig. 6. Konzentrationsabhängigkeit der Molekularpolarisation der Nitrozellulosen in Azeton—Hexan (Wellenlänge 85 m). ○ schwachnitriert, Präparat 3, ● hochnitriert, Präparat 6.

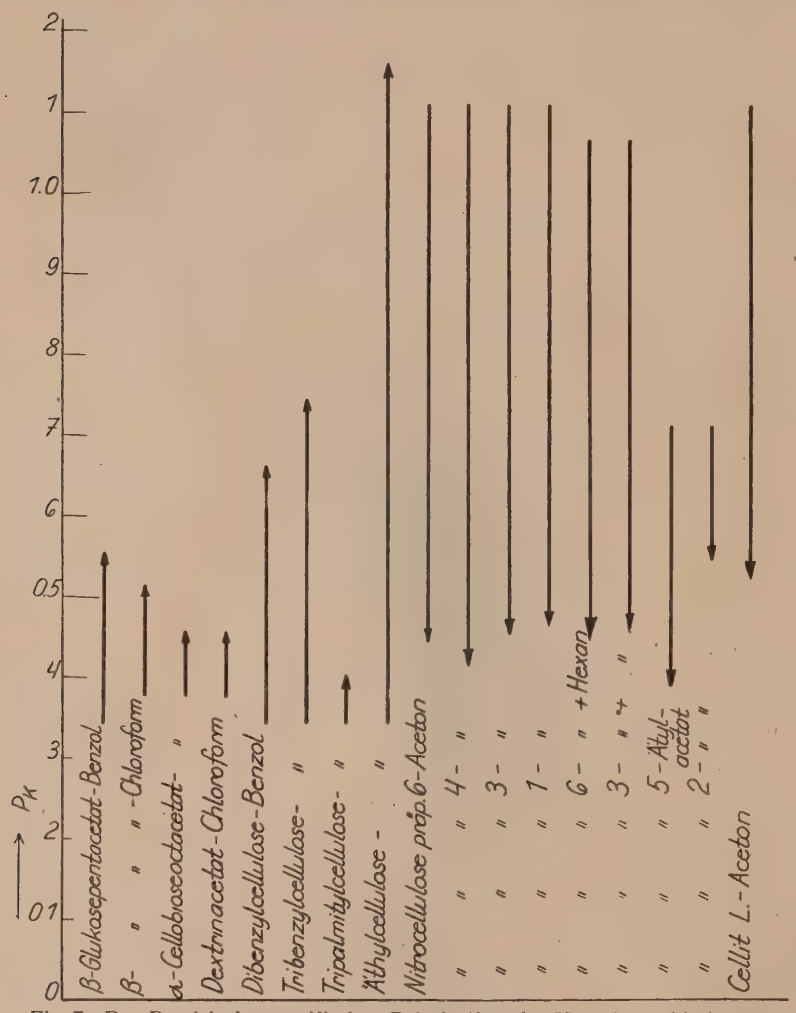


Fig. 7. Das Bereich der spezifischen Polarisation der Komplexverbindungen zwischen Lösungsmitteln und Zellulosederivaten.

Messungen. Zum Beispiel ist nach der osmometrischen Untersuchung von G. V. Schulz[9]) über die Azetonlösungen der Nitrozellulosen das sogenannte spezifische Kovolumen, was durch Solvatation zustande kommen soll, nicht nur groß, sondern nimmt sehr stark mit der Konzentration ab. Wäre diese Solvatation nur auf eine Immobilisierung der Flüssigkeit zurückzuführen, dann ist es nicht verwunderlich, daß dielektrometrisch keine Veränderung der Molekularpolarisation festzustellen ist, weil die Lösungsmittelmoleküle in der immobilisierten Flüssigkeit den Schwingungen des Feldes genau so leicht folgen können wie in der nicht immobilisierten Flüssigkeit, d. h. es ist: $P_{geb} = P_L$. Es geht hieraus hervor, daß das große spez. Kovolumen im Sinne von G. V. Schulz hauptsächlich auf Immobilisierung zurückzuführen ist und die wahre Solvatation in dem untersuchten Bereiche konzentrationsunabhängig ist.

Wie in Fig. 6 wiedergegeben ist, zeigen Nitrozellulosen in Azeton—Hexan-Lösung deutliche Konzentrationsabhängigkeiten der Molekularpolarisation. Diese nimmt bei der hochnitrierten Nitrozellulose mit der Konzentration ab, dagegen bei der schwach nitrierten Nitrozellulose zu. Es geht hieraus hervor, daß Nitrozellulosen in der durch Hexan stark verdünnten Azetonlösung sich mit zunehmender Konzentration mehr oder weniger stark assoziieren. Es ist dabei beachtenswert, daß die Molekularpolarisation bei der hoch nitrierten Nitrozellulose durch Assoziation ab- und bei der minder nitrierten zunimmt.

6. Spezifische Polarisation der Komplexverbindung zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz.

Nimmt man an, daß zwischen gelöstem Zellulosederivat und Lösungsmittel eine Komplexverbindung gebildet wird und sonst keine Wechselwirkung, die die spezifische Polarisation der Lösung ändert, stattfindet, dann gilt:

$$100\,P = P_K\,(C_S + C_{geb}) + P_L\,(C_L - C_{geb}), \quad (4)$$

wobei P_K die mittlere spez. Polarisation der Komplexverbindung bedeutet. P_K und C_{geb}

[9]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 317 (1936).

können konzentrationsabhängig sein. Aus Gleichungen (1) und (4) erhält man

$$\frac{C_{geb}}{C_S} = \frac{P_K - P_S}{P_L - P_K}. \qquad (5)$$

In der obigen Gleichung ist C_{geb}/C_S definitionsgemäß positiv und P_S ist nach unserer Berechnung ebenfalls positiv. Aus dieser Überlegung geht hervor:

$$P_L > P_K > P_S \qquad (6)$$

bzw.

$$P_L < P_K < P_S. \qquad (7)$$

Bei allen in der vorliegenden Abhandlung untersuchten Systemen ist Gleichung (6) gültig, während für die Chloroformlösung der Triazetylzellulose und die Benzollösung der Äthyl-, Benzyl- bzw. Palmitylzellulose die Gleichung (7) angewendet werden muß. In Fig. 7 sind die so berechneten Bereiche von P_K wiedergegeben. In allen Fällen sind natürlich die obere bzw. untere Grenze direkt von der spez. Polarisation des Lösungsmittels abhängig.

7. Frequenzabhängigkeit der Polarisation.

Wie aus den vorangehenden Tabellen hervorgeht, ist die D.K. der Lösung nicht unabhängig von der Wellenlänge. In Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von verschiedenen Forschern[10]) an Eiweißlösungen nimmt auch hier D.K. mit zunehmender Wellenlänge zu. Hier ist zweifellos anomale Dispersion vorhanden. Obwohl hier keine Temperaturabhängigkeit untersucht wurde, ist es möglich, daß die früher festgestellte Temperaturabhängigkeit des Dipolmoments teilweise auf die anomale Dispersion zurückzuführen ist. Wäre diese anomale Dispersion mit der Orientierbarkeit der Riesenmoleküle des Zelluloseesters direkt verknüpft, dann müßten die verschieden viskosen Nitrozellulosen in bezug auf die Frequenzabhängigkeit der D.K. verschieden sein, weil die Teilchengröße verschieden ist. Dies ist aber tatsächlich nicht der Fall, so daß man folgern muß, daß die gefundene anomale Dispersion mit der Orientierbarkeit der Riesenmoleküle nichts zu tun hat. Es geht hieraus hervor, in Übereinstimmung mit der früheren Folgerung, daß die Polarisation selbst nicht durch die Orientierbarkeit der Riesenmoleküle, sondern durch die Orientierbarkeit der Teilmomente zustande kommt.

[10]) A. L. Ferguson, J. G. Malone und L. O. Case, J. Chem. Phys. **2**, 94 (1934); J. Wyman jr., J. Biological Chem. **99**, 443 (1931); vgl. ferner J. Errera, J. de Chim. Physique **29**, 577 (1932).

Tabelle X.

Präparat Nr.	D.K.-Abnahme d. 2proz. Lösung bei 42 m $\Delta\varepsilon_{42}$	170 m $\Delta\varepsilon_{170}$	$\Delta\varepsilon_{42}-\Delta\varepsilon_{170}$
1	0,08	0,00	0,08
3	0,15	0,06	0,09
4	0,203	0,091	0,11
6	0,14	0,06	0,08

8. Einfluß des Nitrierungsgrades und des Viskositätsgrades.

Nachfolgend sind die spezifische Polarisation P_S und das daraus berechnete Dipolmoment in bezug auf das Grundmolekül μ_G bei der Wellenlänge von 85 m zusammengestellt.

Präparat Nr.	1	3	4	6
Zahl d. umges. OH-Grupp.	1,8	2,2	2,7	2,8
$(\eta sp/c)_{c\to 0}$	3,86	1,49	9,65	2,63
P_S	0,464	0,454	0,413	0,447
μ_G	1,761	1,791	1,666	1,786

Um die Resultate leichter vergleichen zu können, wurde ein Raumdiagramm konstruiert (vgl. Fig. 8). Es geht hieraus hervor, daß die

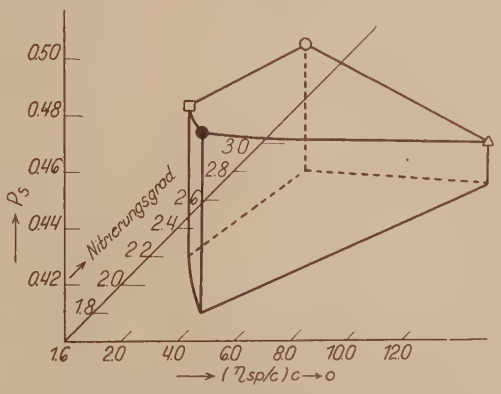


Fig. 8. Abhängigkeit der spezifischen Polarisation der Nitrozellulose von dem Nitrierungsgrad und Viskosität.

spez. Polarisation mit zunehmendem Nitrierungsgrad und zunehmender Viskosität etwas abnimmt; dabei scheint der Einfluß der Viskosität größer zu sein. Es stellt die $\mu_G \sim (\eta sp/c)_{c\to 0}$-Kurve annähernd eine Gerade dar (vgl. Fig. 9). Die Abnahme der spez. Polarisation mit zunehmendem Nitrierungsgrad ist entweder auf die Abnahme der wahren spez. Polarisation P_C oder auf die Zunahme der Solvatation, d. h. auf das Größerwerden von C_{geb}/C_S zurückzuführen. Für die Abnahme der spez. Polarisation mit zunehmender Viskosität ist allein P_C verantwortlich, weil es schwer anzunehmen ist, daß die wahre Solvatation vom Polymerisationsgrad abhängig ist. In der

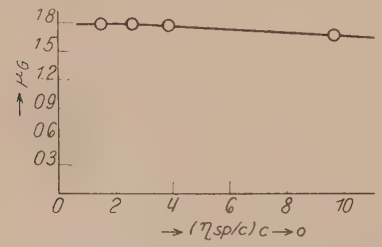


Fig. 9. Abhängigkeit der Größe des Dipolmoments der Nitrozellulosen von der Viskosität.

früheren Abhandlung über die Untersuchung der Chloroformlösungen der Triazetylzellulosen wurde festgestellt, daß das Dipolmoment mit zunehmender Viskosität zwar etwas abnimmt; aber der Unterschied war so klein, daß man ihn praktisch vernachlässigen kann. Bei den Azetonlösungen der Nitrozellulose ist der Unterschied deutlicher. Wäre das Nitrozellulosemolekül langgestreckt und das Molekül als ganzes im elektrischen Feld orientierbar, dann müßte μ_G, wie die frühere modellmäßige Rechnung zeigt, mit zunehmender Viskosität, d. h. mit zunehmendem Molekulargewicht nicht ab-, sondern stark zunehmen, und zwar proportional der Quadratwurzel des Polymerisationsgrades n. Eine Unabhängigkeit des μ_G vom Polymerisationsgrad bedeutet von diesem Gesichtspunkt, daß das Molekül nicht langgestreckt, sondern so stark geknäuelt ist, daß die Länge des Moleküls nicht proportional zu n, sondern proportional zu $\sqrt{n}$ ist. Eine Abnahme von μ_G mit zunehmendem n bedeutet daher, daß die Moleküllänge noch schwächer zunimmt als proportional zu $\sqrt{n}$. Obwohl man diese Möglichkeit nicht endgültig ausschließen kann, ist es naheliegend, auf Grund der a. a. O. näher diskutierten Überlegungen[11]) hier auch anzunehmen, daß für die Orientierungspolarisation nicht die Richtung der einzelnen Riesenmoleküle, sondern die der Dipolgruppen verantwortlich ist. Schwache Abnahme von μ_G, mit zunehmendem Molekulargewicht muß auf zunehmende Störung der Drehung der Dipolgruppen oder zunehmende Beseitigung der stark polaren Verunreinigungen zurückzuführen sein.

9. Einfluß des Lösungsmittels.

Wie schon oben erwähnt, ist die spez. Polarisation der Nitrozellulosen in Azeton—Hexan konzentrationsabhängig. Daher scheinen Nitrozellulosen in solchen Lösungsmitteln zu assoziieren. Auffallenderweise stimmen die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte von Molekularpolarisation mit denen in reinem Azeton praktisch überein.

Molekularpolarisation

Wellenlänge in m	Präparat 6		Präparat 3	
	Azeton	Azeton—Hexan	Azeton	Azeton—Hexan
42*)	121	130	116	109
85	129	129	118	118
170	132	129	119	118

*) Die Bestimmung bei 42 m ist etwas unsicher.

Aus dieser Feststellung ergibt sich, daß Nitrozellulose bei unendlicher Verdünnung in Azeton—Hexan-Lösung genau so gelöst wird wie in reinem Azeton. Daher muß der Solvatationsgrad und demzufolge auch P_K gleich sein. Wie in Fig. 7 wiedergegeben, beträgt die obere Grenze von P_K in Azeton—Hexan 0,993. Durch Einsetzung dieses Maximumwertes von P_K in Gleichung (5) und Anwendung auf reine Azetonlösung läßt sich der höchste denkbare Solvatationsgrad C_{geb}/C_S ermitteln. Er beträgt etwa 5 g Azeton pro 1 g Nitrozellulose. In der Tat muß der Wert noch viel kleiner sein.

Meßresultate in Äthylazetatlösung lassen sich leider nicht ohne weiteres mit den in Azetonlösung vergleichen, weil die Meßtemperatur verschieden war. Es läßt sich nur soviel sagen, daß die dielektrischen Eigenschaften der Azeton- und Äthylazetatlösung vollkommen ähnlich sind.

10. Cellit-Lösungen.

Es wurden bisher hauptsächlich die Nitrozelluloselösungen behandelt. Es soll zum Schluß kurz auf die dielektrischen Eigenschaften der Cellit-Lösungen eingegangen werden.

Über die Cellit-Lösungen liegt eine schöne Untersuchung von Haller und Ortloff[12]) im Laboratorium von Wo. Ostwald vor. Diese Forscher haben Polarisationen von Cellit in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen gemessen. Die Polarisation nimmt meist ab mit steigender Konzentration. Sie ist verschieden in stark und schwach lösungsaktiven Flüssigkeiten. In schwach aktiven Flüssigkeiten nähert sich die Polarisation einem oberen Grenzwert von 0,66. Sie haben die Messungen in Azetonlösung nicht veröffentlicht, wahrscheinlich darum, weil das Leitvermögen der Azetonlösung so groß war, daß Schwingungen überhaupt nicht ent-

[11]) S. Lee und I. Sakurada, Kolloid-Z., im Druck.

[12]) W. Haller und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 137 (1932).

stehen. Bei Anwendung der Resonanzmethode macht sich das Leitvermögen der Azetonlösung gar nicht störend bemerkbar, so daß eine Korrektion sich erübrigte.

Unsere Ergebnisse in Azetonlösung stimmen sehr gut mit den von Haller und Ortloff über Lösungen in stark aktiven Lösungsmitteln überein. Die spezifische Polarisation ist schwach konzentrationsabhängig und beträgt bei etwa 4proz. Lösung etwa 0,52. Nach Haller und Ortloff liegt der entsprechende Wert in stark aktiven Lösungsmitteln zwischen 0,48 und 0,55. Die spez. Polarisation ist von der Frequenz ebenfalls schwach abhängig. μ_G von Cellit in Azetonlösung beträgt 1,88 (bei 42 m), 190 (bei 85 m) bzw. 1,93 (bei 170 m). Diese Größe stimmt annähernd mit dem μ_G-Wert für Triazetylzellulose in Chloroformlösung, nämlich 1,76 (bei 300 m) überein.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Resonanzapparatur für die Messung der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten mit Eigenleitvermögen konstruiert und D.K.-Messungen von Azetonlösungen verschiedener Nitrozellulosen und des Cellits, Äthylazetatlösungen und Hexan—Azeton-Lösungen von Nitrozellulosen bei verschiedener Wellenlänge vorgenommen.

2. Die scheinbare spezifische Polarisation der gelösten Zellulosederivate in den Lösungen wurde berechnet. Die scheinbare spezifische Polarisation der verschiedenen Nitrozellulosen und des Cellits ist in Azeton bzw. Äthylazetat fast unabhängig von der Konzentration. Es liegt daher die Folgerung nahe, daß Nitro- bzw. Azetylzellulosen in stark polaren Lösungsmitteln so stark solvatisiert sind, daß weder Dipol-Assoziation noch Veränderung der Solvatation in einem ziemlich großen Konzentrationsbereich stattfinden kann.

3. Die scheinbare spez. Polarisation der Nitrozellulosen in Azeton—Hexan ist konzentrationsabhängig. Daher scheinen Nitrozellulosen in solchem Lösungsmittel zu assoziieren. Auffallenderweise stimmen die auf unendliche Verdünnung extrapolierten Werte von Molekularpolarisation mit den in reinem Azeton erhaltenen praktisch überein.

4. Die scheinbare spezifische Polarisation der Nitrozellulosen ist nur schwach von dem Nitrierungsgrad und der Viskosität abhängig; dabei scheint der Einfluß der Viskosität etwas größer zu sein. Das aus der scheinbaren spezifischen Polarisation berechnete scheinbare Dipolmoment in bezug auf das C_6-Grundmolekül liegt zwischen 1,666 und 1,791.

5. Die D.K. der Lösungen ist schwach abhängig von der Wellenlänge. Die D.K. nimmt mit zunehmender Wellenlänge zu. Die Frequenzabhängigkeit der D.K. ist bei verschieden viskosen Nitrozellulosen fast dieselbe.

6. Das scheinbare Dipolmoment des Cellits in Azetonlösung in bezug auf das C_6-Grundmolekül stimmt annähernd mit dem der Triazetylzellulose in Chloroformlösung überein.

* * *

Herrn Prof. Dr. G. Kita danken wir aufrichtigst für das entgegengebrachte fördernde Interesse.

Liesegang'sche Ringe in nicht gelartigen Medien, IV.

Periodische Koagulation verdünnter Eisenhydroxydsole.

*Von V. Gore (Nagpur, Indien).**) (Eingegangen am 25. September 1937.)

(Aus dem Chemical Laboratory, College of Science, Nagpur, Indien.)

Die Durchsicht der Literatur des Liesegangschen Phänomens und die eigenen experimentellen Ergebnisse in den Mitteilungen I, II und III[1]) lassen vermuten, daß die Ringbildung auf eine periodische Flockung der Kolloide zurückzuführen ist. Die periodische Koagulation tritt dann ein, wenn zwei reagierende Elektrolyte gegeneinander diffundieren und einen Niederschlag in einem Gel oder in einigen unlöslichen Salzen bilden, die durch Dekantieren mit kaltem Wasser gereinigt und mit Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration peptisiert worden sind.

Um ihre Theorie der Bildung der Liesegang'schen Ringe zu stützen, haben Chatterji und Dhar[2]) Leitfähigkeits- und E.M.K.-Messungen durchgeführt, die ergaben, daß Ag_2CrO_4, AgCl, AgBr, AgCN und AgJ in Gelatinegelen fast gänzlich nicht ionisiert sind.

Nach ihrer Ansicht werden die Ringe durch

*) Übersetzt von H. A. Wannow (Leipzig).

[1]) V. Gore, Kolloid-Z. **76**, 193 u. 330 (1936); **82**, 79 (1938).

[2]) Chatterji und Dhar, Trans. Faraday Soc. (Oktober 1926); Ind. Chem. Soc. **7**, 177 (1930).

Koagulation des peptisierten Sols gebildet, und die Gele üben eine Schutzwirkung bei der Ringbildung aus.

Dhar und Mitra[3]) haben periodische Niederschlagsbildung bei der langsamen Koagulation konzentrierter $Fe(OH)_3$-, $Cr(OH)_3$- und Zinnhydroxydsole durch kleine Mengen einwertiger Elektrolyte in Abwesenheit eines fremden Gels beobachtet.

Die Entstehung geschichteter Niederschläge bei der Koagulation von As_2S_3-Hydrosol durch $FeCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ ist von Quincke[4]) untersucht worden.

Um zu zeigen, daß das Liesegang'sche Phänomen auf einer periodischen Koagulation beruht, wird erstens geprüft werden, ob verdünnte Kolloide in Abwesenheit eines Fremdgels geschichtete Niederschläge bei der Koagulation bilden, und zweitens, ob bei der Reaktion des reagierenden Elektrolyten in Ab- oder Anwesenheit von Gelen die Niederschläge in kolloider Form vorliegen. Die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche befassen sich mit der Koagulation verdünnter Kolloide in Abwesenheit fremder Medien.

Experimentelles.

Das verwendete Eisenhydroxydsol wurde durch Hydrolyse von $FeCl_3$ und anschließender Heiß-Dialyse hergestellt. Es enthielt 2,52 g Fe_2O_3 und 0,084 g Cl' im Liter.

Als koagulierende Elektrolyte dienten Lösungen von KBr, KJ, K_2SO_4, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ und $CuSO_4$, die durch Lösen der reinsten Reagenzien in Leitfähigkeitswasser hergestellt wurden.

Bekannte Mengen des Sols wurden in sorgfältig gereinigte Glasröhren gefüllt und mit den Elektrolytlösungen überschichtet. Die Sole wurden mit Hilfe einer 1 ccm-Pipette in die langen Glasröhren gefüllt. Während das Sol ausfloß, berührte das Ende der Pipette die innere Wandung des Glasrohres. Diese Vorsichtsmaßnahme ist notwendig, um die Bildung von Luftblasen zu vermeiden.

Versuchsreihe A. Durchmesser des Rohrs: 4 mm; Länge des Rohrs: $>$ 60 cm; Konzentration des Sols: 2,52 g/L Fe_2O_3; Zeit: 30 Minuten; Volumen des Elektrolyten: 1 ccm; Volumen des Sols: 5 ccm (Tabelle I).

Bei dem Versuch Nr. 3 der Reihe A für verschiedene Elektrolytlösungen wurde nahezu das gleiche Ergebnis erhalten. Für jeden Elektrolyten variiert sowohl die Diffusionszeit als auch die Ringbildungsgeschwindigkeit. Auch die Anzahl der gebildeten Bänder ist verschieden.

Versuchsreihe B. Periodische Niederschläge bei verdünnten Solen. Volumen des $Fe(OH)_3$-Sols = 5 ccm; Durchmesser des Rohrs = 4 mm (Tabelle II).

Je 4,5 ccm des verschieden konzentrierten $Fe(OH)_3$-Sols wurde mit 5 ccm KBr-Lösung geschüttelt und in langen Röhren mit 1 ccm $AgNO_3$-Lösung überschichtet (Tabelle III).

Tabelle I.

Nr.	$Fe(OH)_3$-Sol	$AgNO_3$	KBr	$BaCl_2$	K_2SO_4	Ergebnisse
1a	$Fe(OH)_3$-Sol	m/20	m/10	m/20	m/80	Keine Niederschlagsbildung. Die Lösung schwimmt auf dem Sol. Keine Diffusion.
1b	$Fe(OH)_3$-Sol	m/10	—	—	m/40	Desgleichen.
2	$Fe(OH)_3$-Sol	m/4	m/8	m/10	m/10	Unvollständige Fällung. Die Elektrolyte diffundieren bis zu einer Grenze im Sol. Die Partikeln in der Nachbarschaft der Elektrolytlösungen werden entladen. Die Teilchen bilden Flocken, setzen sich ab und lassen über sich ein klares verdünntes Sol zurück.
3a	$Fe(OH)_3$-Sol	m/2	m/4	m/5	m/4	Periodische Niederschlagsbildung. Vollständige Diffusion der Lösung. Die meisten Teilchen werden entladen. Sie bilden Aggregate, schwimmen in dem Dispersionsmittel und werden von den Wänden des Rohres festgehalten. Das unbeeinflußte Sol bleibt zwischen den einzelnen Zusammenballungen. Bandstruktur.
3b	$Fe(OH)_3$-Sol	—	m/2	—	—	
4	$Fe(OH)_3$-Sol	Gesättigte Lösungen				Vollständige Niederschlagsbildung nach 20 Minuten. Die Partikeln agglomerieren, setzen sich ab und lassen über sich eine klare Flüssigkeit zurück.

[3]) Dhar und Mitra, Nature **129**, 761 (1932).

[4]) Quincke, Ann. Physik **9**, 982 (1902).

Tabelle II.

Nr.	Konz. d. Sols g/L. Fe_2O_3	ccm $AgNO_3$	Ergebnisse: Bandstruktur, gebild. nach:
1	2,52	1 ccm m/2	20 Sekunden
2	1,26	1 ccm m/2	20 Sekunden
3	0,63	1 ccm m/2	20 Sekunden
4	0,315	1 ccm m/2	75 Sekunden
5	0,1575	1 ccm m/2	75 Sekunden
6	0,07875	1 ccm m/2	300 Sekunden
7	0,039375	1 ccm m/2	600 Sekunden

Die bei allen Versuchen der Versuchsreihe B gebildeten Bänder setzen sich, mit Ausnahme von Nr. 3 und 4 der Tabelle III, nach 10 Min. ab.

Versuchsreihe C. Beziehung zwischen der Zeit und der periodischen Koagulation. Volumen des Sols = 5 ccm; Volumen des Elektrolyten = 1 ccm; Durchmesser des Rohrs = 4 mm (Tab. IV).

Tabelle III.

Nr.	Innenelektrolyt	g/L. Fe_2O_3	Außen-Elektrolyt	Zahl der Bänder
1	m/40 KBr	2,52	m/2 $AgNO_3$	Vollst. Flockg.
2	m/80 KBr	1,26	m/2 $AgNO_3$	14 Bänder
3	m/160 KBr	0,63	m/2 $AgNO_3$	44 Bänder
4	m/320 KBr	0,315	m/2 $AgNO_3$	62 Bänder

Aus diesen und anderen Versuchen kann geschlossen werden, daß die periodische Niederschlagsbildung durch den langsamen Zusatz von Elektrolyten hervorgerufen wird, deren Konzentration zwar nahe dem Koagulationswert des betreffenden Sols ist, aber ihn nicht überschreitet. Die periodische Niederschlagsbildung ist ein Zwischenstadium, das durchschritten werden muß, bevor vollständige Flockung eintritt.

Tabelle IV.

Nr.	Solkonzentr. g/L. Fe_2O_3	Elektrolyt	Innerhalb 10 Minuten	Nach 15 Jahren
1	2,52	m/10 $AgNO_3$	Kein Niederschlag	Periodische Koagulation, 5 Bänder
2	2,52	m/20 $CuSO_4$	Kein Niederschlag	Periodische Koagulation, 3 Bänder
3	2,52	m/10 KJ	Kein Niederschlag	Periodische Koagulation, 4 Bänder
4	2,52	m/2 $AgNO_3$	Periodische Koagulation	Periodische Koagulation, 6 Bänder
5	2,52	m/20 $AgNO_3$	Kein Niederschlag	Periodische Koagulation, 4 Bänder
6	2,52	m/8 KBr	Teilweise Niederschlagsbildung	Periodische Koagulation, 3 Bänder
7	2,52	m/4 K_2SO_4	Periodische Koagulation	Periodische Koagulation, 4 Bänder
8	2,52	m/20 $BaCl_2$	Kein Niederschlag	Periodische Koagulation, 5 Bänder
9	2,52	m/10 $BaCl_2$	Kein Niederschlag	Periodische Koagulation, 3 Bänder
10	1,26	m/4 K_2SO_4	Periodische Koagulation, 19 Bänder	Periodische Koagulation, 5 Bänder
11	0,63	m/4 K_2SO_4	Periodische Koagulation, 43 Bänder	Periodische Koagulation, 2 Bänder
12	0,315	m/4 K_2SO_4	Periodische Koagulation, 73 Bänder	Periodische Koagulation, 2 Bänder

Diskussion.

Die oben erhaltenen Ergebnisse sind von Bedeutung, da sie für den ganzen Koagulationsmechanismus aufschlußreich sind. Bei allen Versuchen wurden 5 ccm der Eisenhydroxydsole in lange Glasröhren gefüllt und mit 1 ccm der Elektrolytlösungen überschichtet. Nur bei einer einzigen Elektrolytkonzentration trat überhaupt keine Niederschlagsbildung ein (vgl. Versuch Nr. 1, Tabelle I). Die verdünnten Elektrolytlösungen schwimmen wegen ihrer geringeren Dichte auf dem Sol. Eine Diffusion des koagulierenden Elektrolyten trat auch nach einer Reihe von Tagen nicht ein, und daher erfolgt weder Trübung noch Flockung des Sols. Bei vermehrter Elektrolytkonzentration schreitet die Diffusion bis zu einer gewissen Tiefe im Sol fort. Die Partikeln kommen mit der Lösung in Berührung, und die Ladungen werden neutralisiert. In dem elektrolythaltigen Gebiet des Sols vereinigen sich die geladenen Partikeln und bilden Flocken, die sich absetzen und ein klares Sol zurücklassen. Auf diese Weise entsteht die teilweise Flockung des Sols (vgl. Versuch Nr. 2, Tabelle I).

Wird die Konzentration des Elektrolyten noch weiter vermehrt, so findet eine vollständige Diffusion statt. Das gesamte Sol kommt mit dem Elektrolyten in Berührung. Die Elektrolytlösung besitzt eine solche Konzentration, daß nicht alle geladenen Partikeln neutralisiert werden können. Innerhalb einer gewissen Zeit werden von einer größeren Anzahl Partikeln als bei den oben beschriebenen Fällen, äquimolare Beträge der flokkenden Ionen adsorbiert. Die entladenen Teilchen ziehen sich infolge ihrer Grenzflächenspannung gegenseitig an und bilden Aggregate oder Zusammenballungen. Adsorbiertes Wasser oder Dispersionsmittel wird frei. Der nicht koagulierte Anteil des Sols bleibt stabil, weil nicht genügend Elektrolyt vorhanden ist, und wird durch das entbundene Wasser verdünnt. Die elektrische Ladung dieser unbeeinflußten Teilchen verhindert

ihre Vereinigung. Anderseits werden die großen Aggregate oder Zusammenballungen der entladenen Partikeln die Neigung haben, gemäß dem Stokes'schen Gesetz zu sedimentieren. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist jedoch von der kataphoretischen Geschwindigkeit der geladenen Teilchen des verdünnten Sols, welches sich zwischen den verschiedenen großen Aggregaten oder Zusammenballungen befindet, abhängig. Daher ist bei einer bestimmten Konzentration des flokkenden Elektrolyten die Sedimentationsgeschwindigkeit dieser ungeladenen Aggregate durch die kataphoretische Geschwindigkeit der geladenen Partikeln des Sols, das sich zwischen den verschiedenen Aggregaten befindet, festgelegt. Die kolloiden Eigenschaften verhindern das eingeschlossene Sol, durch die gebildeten Bänder oder Ablagerungen zu diffundieren. Infolge des Gleichgewichts zwischen der Sedimentationsgeschwindigkeit der entladenen Zusammenballungen und der kataphoretischen Geschwindigkeit der unbeeinflußten geladenen Partikeln des Sols, bleibt der Niederschlag an der Stelle, wo er sich bildet. So ist die Bildung der Bandstruktur bzw. der periodischen Niederschläge zu erklären (siehe Fig. 1).

Die bei der Zerstörung der Doppelschicht der Partikeln frei werdenden Ionen vermindern ihrerseits die kataphoretische Geschwindigkeit der geladenen Teilchen oder koagulieren das Sol, welches sich zwischen den verschiedenen Ablagerungen befindet. Bei einigen der oben angeführten Versuche fand nach einiger Zeit Koagulation statt (vgl. Tabellen II und III).

Falls die Ladungen der aus der zerstörten Doppelschicht stammenden Ionen nicht genügen, um das ζ-Potential zu verringern oder die Partikeln des Sols, welches sich zwischen den einzelnen Bändern und Zusammenballungen befindet, zu entladen, dann bleibt die Bandstruktur dauernd erhalten (vgl. Versuchsreihe C).

Die geringen Durchmesser der langen Glasröhre tragen aus mechanischen Gründen auch dazu bei, daß die Zusammenballungen sich an der Stelle absetzen, an der sie entstanden sind.

Wird die Elektrolytkonzentration weiterhin vergrößert (vgl. Versuch Nr. 4, Tabelle I), so wird der Schwellenwert bzw. der Flockungswert erreicht. Dies ist die Anzahl Millimol des Elektrolyten im Liter, die notwendig ist, um bei einer festgesetzten Zeit das Sol vollständig auszuflokken. In diesem Falle sind alle geladenen Partikeln neutralisiert. Diese sedimentierten rasch und

Fig. 1

lassen eine klare Schicht des Dispersionsmittels zurück.

Anhang.

Tabelle V.

Nr.	g/L. Fe_2O_3	Elektrolyt	Anz. d. Bänd.
1	2,52	0,5 ccm m/20 $BaCl_2$	8 Bänder
2	2,52	0,5 ccm m/20 $BaCl_2$	5 Bänder
3	2,52	1,0 ccm m/4 $AgNO_3$	4 Bänder
4	2,52	1,0 ccm m/10 $AgNO_3$	11 Bänder
5	2,52	1,0 ccm m/20 $AgNO_3$	11 Bänder
6*)	0,315	1,0 ccm m/2 $AgNO_3$	19 Bänder
7	1,26	1,0 ccm m/4 K_2SO_4	7 Bänder
8	0,63	1,0 ccm m/4 K_2SO_4	3 Bänder
9	2,52	1,0 ccm m/10 $AgNO_3$	10 Bänder

*) 4,5 ccm Sol wurden mit 0,5 ccm m/320 KBr geschüttelt und mit 1 ccm einer m/2 $AgNO_3$-Lösung überschichtet.

Anmerkung: Bei allen Versuchen hatte jedes Band einen spiralförmigen Bau.

Zusammenfassung.

1. Periodische Niederschläge entstehen bei der langsamen Hinzufügung von Elektrolytlösungen zu einem Sol, wenn die Konzentration des flockenden Elektrolyten nahe dem Koagulationswert des betreffenden Sols liegt, aber ihn nicht überschreitet.

2. Periodische Niederschläge oder Bandstrukturen sind ein Zwischenstadium, das durchschritten werden muß, bevor ein Kolloid vollständig flockt.

3. Eine Theorie wird gegeben, welche die Bildung von Bandstrukturen durch die Koagulation verdünnter Kolloide in Abwesenheit eines Fremdmediums erklärt.

Beiträge zur Kenntnis der Konservierung des Grünfutters.

Von Yrjö Kauko und Yrjö Välkkilä. (Eingegangen am 2. November 1937.)

(Aus dem Propädeutisch-chemischen Institut der Universität zu Helsinki.)

Bei der Herstellung des Gärfutters wird die Milchsäuregärung auf Kosten der anderen Gärungsmöglichkeiten durch verschiedene Eingriffe unterstützt. Nach Kuchler[1]) (1936) soll es ja festgestellt worden sein, daß die Milchsäure stark antiseptisch auf die Bakterien wirkt. Nach Kuchler (loc. cit.) genügen bereits 0,5 Proz. der Milchsäure, bezogen auf Grünfutter, und nach Wölfer[2]) (1932) 1 Proz., um die Tätigkeit der Fäulnisbakterien ganz zum Stillstand zu bringen, und 1,5 Proz. der Milchsäure vernichten nach Wölfer (loc. cit.) sogar die Milchsäurebakterien. — Statt der Milchsäure werden auch andere, dem Futter zugefügte Säuren als Konservierungsmittel verwandt. So wird z. B. in Finnland nach dem Vorschlage von Virtanen[3]) 0,1 Mol. HCl bzw. eine Mischung von HCl + H_2SO_4 auf 1 kg Grünfutter und in Deutschland nach dem Vorschlage der „I. G. Farbenindustrie"[4]) eine Mischung, die 98 Proz. SO_3 + 2 Proz. P_2O_5 enthält, und zwar $6^1/_4$ kg auf ca. 2000 kg Grünfutter, verwandt.

Um die nötigen Säuremengen miteinander vergleichen zu können, haben wir sie in Äquivalent-Säuremole, bezogen auf 1 kg Grünfutter, umgerechnet und die Werte in der Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I. Äq.Mol. pro 1 kg Futter.

		p_H
Milchsäure (1 Proz.)	0,1	4,28
HCl	0,1	3,40
98 Proz. SO_3 + 2 Proz. P_2O_5 .	0,078	3,61

Die zur Konservierung nötigen Säuremengen und die resultierenden, von uns bestimmten p_H-Werte sind allerdings bei den verschiedenen Pflanzenarten und sogar bei denselben Pflanzen recht verschieden. Die obigen Zahlen sollen also für ungefähre Werte gelten. Sie zeigen dennoch, daß die nach der Praxis zur Konservierung nötige Säuremenge ungefähr 0,1 Mol./kg Futter ausmacht, wenn auch bei der Methode der I. G. Farbenindustrie etwas weniger Säure ausreichend zu sein scheint.

Über die Art der Einwirkung der Säure sind die Meinungen verschieden. So ist z. B. der Einfluß der Milchsäure nach Kuchler loc. cit. (1936) auf die spezifische Einwirkung dieser Säure zurückzuführen, wogegen der Einfluß der Salz- bzw. Schwefelsäure nach Virtanen[5]) mit der H-Ionenkonzentration der Säuren zusammen-

[1]) Kuchler, L. F., Die zeitgemäße Grünfutterkonservierung (Freising—München 1936).

[2]) Th. Wölfer, Grundsätze und Ziele neuzeitlicher Landwirtschaft 3, 201 (Berlin 1932).

[3]) A. I. Virtanen, Das finnische Patent Nr. 15527.

[4]) I. G. Farbenindustrie A.G., Frankfurt a.M. 20. Penthesta Rot, Einsäuerungsmittel für eiweißreiches Grünfutter.

[5]) A. I. Virtanen, loc. cit.

hängt. Gegen die Allgemeingültigkeit dieser Auffassung spricht aber allerdings der Umstand, daß der p_H-Wert bei der Konservierung offensichtlich gegebenenfalls auch höher als 4 sein kann. Diesen Umstand haben wir durch die folgenden Versuche studieren wollen.

Die Säurestufe des Grünfutters bei der Säurekonservierung.

Nach Kauko und Knappsberg[6]) kann die Säurestufe einer Lösung mit der Glaselektrode so bestimmt werden, daß ein Stückchen Gazestoff mit der zu untersuchenden Lösung benetzt und mit der Glaselektrode in Berührung gebracht wird. Der Gazestoff wird durch einen Faden, der in ges. KCl-Lösung eintaucht, leitend verbunden, das Potential der Kette wird mit Hilfe des Lindemann-Elektrometers gemessen und der p_H-Wert der Lösung des Gazestoffes somit ermittelt.

Wir haben uns nun dieser Methode bedient, indem wir 0,1 Mol. der verschiedenen Säuren einem Kilogramm frischer Spinatblätter zufügten, sorgfältig umrührten und die Säurestufe bestimmten. Es ergab sich folgendes:

Tabelle II.

	p_H
Milchsäure (0,5 Proz.)	4,9
Milchsäure 0,1 Mol./kg Spinat	4,3
Oxalsäure 0,1 Äq./kg Spinat	3,9
Salzsäure 0,1 Mol./kg Spinat	3,4
98 Proz. SO_3 + 2 Proz. P_2O_5 0,1 Äq./kg Spin.	3,6

Wir ersehen also hieraus, daß die verschiedenen Säuren unter Umständen verschiedene p_H-Werte hervorrufen und daß die Säurestufe sogar über 4 sein kann!

Der konservierende Einfluß des Kohlendioxyds ist bereits lange bekannt[7]) und auch in der Praxis mit Erfolg angewandt worden. Wir haben nun Spinat fein zermahlen, 100proz. Kohlensäure 1 Stunde lang durchgeleitet und den p_H-Wert der Flüssigkeit bestimmt. Wir fanden, daß $p_H = 5{,}4$ war. — Es ist ebenfalls bekannt, und wir haben es auch experimentell festgestellt, daß Kohlenoxyd gut konserviert und hier kann wirklich nicht die Rede von der Wirkung der Säurestufe sein!

[6]) Y. Kauko und L. Knappsberg, Noch nicht erschienen.

[7]) E. L. Quinn und C. L. Jones, Carbon dioxide. Reinhold publishing corporation (New York 1936).

Die Titration der Pflanzen mit Säuren.

Die Pflanzen enthalten bekanntlich Salze solcher schwachen Säuren, wie z. B. der Kiesel- und Kohlensäure und schwacher organischer Säuren, die durch die hinzugefügten Säuren zersetzt werden.

Um ein Bild über die Zersetzung der Pflanzensalze zu erhalten, haben wir Spinat[8]) mit Milch-, Oxal-, Salz- und Schwefelsäure folgenderweise titriert:

Eine abgewogene Säuremenge wird der Pflanze zugesetzt, sorgfältig gerieben und der p_H-Wert der Flüssigkeit bestimmt. Dann wird eine neue Menge der Säure zugesetzt und dieselbe Bestimmung wiederholt. Die Meßergebnisse werden in der Tabelle III wiedergegeben.

Tab. III. 100 g Spinat. Temperatur 20°C.
H_2/Veib./Pflanze/ges. KCl/Veib./H_2.
Glas

Säure Mol./kg	MV	p_H	Säure Mol./kg	MV	p_H
Milchsäure			Oxalsäure		
0	251,6	6,41	0	254,6	6,44
$0{,}1 \cdot 10^{-2}$	246,6	6,32	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	104,1	3,86
$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	217,9	5,82	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	75,6	3,38
$5{,}2 \cdot 10^{-2}$	163,2	4,89	$10{,}0 \cdot 10^{-2}$	59,4	3,10
$10{,}1 \cdot 10^{-2}$	127,6	4,27	$12{,}5 \cdot 10^{-2}$	43,6	2,83
			$15{,}0 \cdot 10^{-2}$	25,6	2,52
			$17{,}5 \cdot 10^{-2}$	19,8	2,42
			$20{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,9	2,11
			$25{,}0 \cdot 10^{-2}$	—13,3	1,85
			$30{,}0 \cdot 10^{-2}$	—17,1	1,79
I. Versuch			Salzsäure	II. Versuch	
0	285,6	6,99	0	249,8	6,36
$0{,}2 \cdot 10^{-2}$	270,2	6,72	$5{,}4 \cdot 10^{-2}$	113,4	4,01
$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	218,8	5,84	$7{,}9 \cdot 10^{-2}$	80,8	3,46
$3{,}4 \cdot 10^{-2}$	172,9	5,04	$10{,}2 \cdot 10^{-2}$	54,2	3,00
$6{,}7 \cdot 10^{-2}$	132,8	4,36	$12{,}5 \cdot 10^{-2}$	33,1	2,64
$10{,}9 \cdot 10^{-2}$	89,3	3,61	$16{,}8 \cdot 10^{-2}$	—9,9	1,91
$16{,}4 \cdot 10^{-2}$	37,8	2,73	$20{,}7 \cdot 10^{-2}$	—27,2	1,62
			$24{,}3 \cdot 10^{-2}$	—40,3	1,39
			$27{,}6 \cdot 10^{-2}$	—49,8	1,23
			$33{,}6 \cdot 10^{-2}$	—55,5	1,03
			$43{,}3 \cdot 10^{-2}$	—65,8	0,96
98 Proz. SO_3 + 2 Proz. P_2O_5					
0	248,8	6,32	$18{,}2 \cdot 10^{-2}$	8,1	2,22
$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	116,6	4,08	$20{,}2 \cdot 10^{-2}$	— 7,9	1,94
$7{,}3 \cdot 10^{-2}$	93,3	3,68	$22{,}1 \cdot 10^{-2}$	—15,7	1,81
$9{,}6 \cdot 10^{-2}$	74,4	3,35	$25{,}8 \cdot 10^{-2}$	—31,6	1,54
$11{,}9 \cdot 10^{-2}$	54,9	3,02	$31{,}0 \cdot 10^{-2}$	—37,6	1,44
$14{,}1 \cdot 10^{-2}$	38,8	2,74	$40{,}7 \cdot 10^{-2}$	—52,1	1,19
$16{,}2 \cdot 10^{-2}$	23,4	2,48	$56{,}3 \cdot 10^{-2}$	—60,6	1,04

[8]) Wir haben unsere Untersuchung auf eine ganz bestimmte Pflanze beschränkt, um unter möglichst konstanten Verhältnissen arbeiten zu können. Wir haben deswegen Spinat gewählt, weil dieser am leichtesten zugänglich war.

Diese Meßergebnisse haben wir noch graphisch (Fig. 1) wiedergegeben. Zum Vergleich werden die

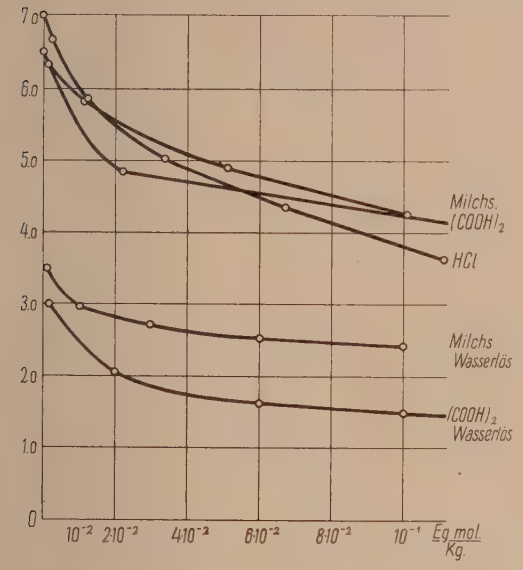


Fig. 1

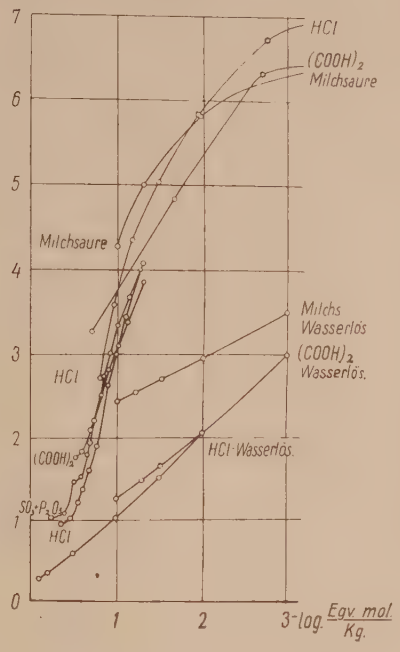


Fig. 2

Säurestufen von wässerigen Milch- und Oxalsäurelösungen aufgezeichnet, die wir mit Hilfe der Dissoziationskonstante berechnet haben. (Für die Oxalsäurelösung haben wir die Werte auch experimentell bestätigt).

Der Verlauf der Titrationskurven ist bei allen Säuren derselbe.

Die ursprüngliche Alkalinität der Pflanzen ist verschieden und diesem Umstande entsprechend variiert auch der Verlauf der Neutralisationskurve bei verschiedenen Versuchen. Wie unsere Versuche zeigen, verändert sich die Alkalinität der Pflanze mit der Zeit. Folglich muß die Titrationskurve auch durch diesen Umstand beeinflußt werden, so daß die Kurve sich um so mehr nach links verschiebt, je mehr Zeit die Titration beansprucht (Fig. 2).

Die Unsicherheit dieser Titration kommt auch dadurch zum Vorschein, daß der p_H-Wert beim Zusetzen von 0,1 Mol. HCl pro 1 kg Grünfutter etwas höher liegt, wenn die Säure langsam zugefügt wird. Beim langsamen Zusetzen der Salzsäure wird z. B. für p_H der Wert 3,4 und beim schnellen Wert 2,6 gefunden.

Es ist ebenfalls beobachtet worden, daß, wenn dem Spinat mit der Anfangssäurestufe 5,71 statt der gewöhnlichen 6,5 0,1 Mol. Milchsäure pro 1 kg Spinat schnell zugesetzt wurde, der p_H-Wert bis auf 3,74 sank. (Sonst war der Wert 4,28.)

Wenn dann die Karbonate zersetzt werden, so nimmt die Karbonatalkalinität ab und die freie Kohlensäure zu und die Aktivität der H-Ionen muß aus diesen Gründen zunehmen. Anderseits muß sich zwischen der Kohlensäure in der Lösung und in der Luft das Gleichgewicht einstellen. Dieses nimmt jedoch, je nach den äußeren Umständen, mehr oder weniger Zeit in Anspruch.

(Aus allen diesen Gründen muß der Verlauf der Neutralisationskurve bei verschiedenen Versuchen etwas variieren.)

Nach vollendeter Zersetzung der Salze schwacher Säuren nimmt die Säurestufe der Lösung, entsprechend den zugesetzten Säuremengen zu und der Verlauf der Kurve ist der reinen Säurekurve ähnlich.

Aus den beiden ersten Ästen der Titrationskurven haben wir jetzt durch graphische Extrapolation die Mengen der neutralisierten Säuren annäherungsweise ermittelt und das Ergebnis in der Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV.

	Neutralisierte Säureäquivalente Mol/kg
Milchsäure	$21 \cdot 10^{-3}$
Oxalsäure	$26 \cdot 10^{-3}$
Salzsäure	$19 \cdot 10^{-3}$

Die Ungenauigkeit unserer Methode berücksichtigend, ist anzunehmen, daß der Säureverbrauch unter Anwendung der verschiedenen Säuren gleich gewesen ist, und zwar $20 \cdot 10^{-3}$ Mol./kg.

Der zweite Ast der Titrationskurve ist in der Tat eine Neutralisationskurve weiterhin. Es ist auffallend, daß beim Zusetzen von 0,1 n Oxal- und Salzsäure ein ziemlich gleicher p_H-Wert erreicht wird. Um dem weiteren Verlauf der Titrationskurve folgen zu können, haben wir die Kurven in der Fig. 2 noch einmal aufgezeichnet, indem wir auf der einen Achse p_H und auf der anderen den negativen Logarithmus der zugefügten Säuremengen (Äq.Mol./kg) aufgetragen haben.

Der Verlauf der logarithmischen Kurve ist offensichtlich bei allen Säuren, bis auf die vorhin beschriebenen Abweichungen, der gleiche. Der steile Teil der Kurve wird durch die Neutralisation bedingt und hört bei dem Säureverbrauche $\sim 10^{-0{,}6} = 0{,}25$ Mol./kg auf (beim Spinat). Die Säurestufe des Neutralisationspunktes beim Spinat ist $p_H \sim 1{,}7$.

Die Gleichgewichtskonstante der zersetzten Säuren.

Beim Zufügen der Säuren zum Spinat werden zuerst die Salze der allerschwächsten Säuren zersetzt und dann der Reihe nach diejenigen der stärkeren. Die freigewordenen Säuren bedingen den p_H-Wert der Titrationslösung und jetzt ist es möglich, aus dem Verlaufe der Titrationskurve die Dissoziationskonstante der freigewordenen Säuren annäherungsweise zu ermitteln.

Bezeichnen wir die freigewordene Säure mit HS, so können wir schreiben:

$$HS \rightleftarrows H' + S' \qquad \text{und auch:}$$

$$\frac{\overline{H'} \cdot \overline{S'}}{\overline{HS}} = k \qquad \text{oder annäherungsweise:}$$

$$\frac{\overline{H'} \cdot \overline{S'}}{\overline{HS}} = k,$$

wenn $\overline{\overline{H'}}$, $\overline{H'}$ usw. die Aktivitäten und die Konzentrationen der betreffenden Ionen bedeuten. Es gibt auch in erster Annäherung:

$$\overline{H'} \sim \overline{S'} \qquad \text{und wir können schreiben:}$$

$$\overline{H'} = \sqrt{k \cdot \overline{HS}}.$$

Die freigewordene Säure ist mit der zugesetzten Säuremenge äquivalent. Wenn wir dieses mit c bezeichnen, so gilt, allerdings nur annäherungsweise, daß:

$$\overline{HS} = c - \overline{H'}$$

ist. Unter dieser Voraussetzung können wir unter Berücksichtigung der Fig. 1 die Formel

$$k = 2 \cdot \overline{H'}^2 \frac{d \ln \overline{H'}}{d(c - \overline{H'})}$$

und an Hand der Fig. 2 die Formel:

$$k = 2 \frac{\overline{H'}^2}{c - \overline{H'}} \cdot \frac{d \ln \overline{H'}}{d \ln (c - \overline{H'})}$$

ableiten.

Die Anwendung dieser Formel erweckt allerdings einiges Bedenken: in der ersten Phase der Titration dürfte eigentlich die OH-Ionenkonzentration des Wassers berücksichtigt werden und in der späteren Phase ist die Konzentration der jeweils aufgetretenen Säuren durchaus nicht identisch mit der gesamten zugesetzten Säuremenge. Bei dieser Unsicherheit der Berechnung spielt es nun keine Rolle, wenn wir in der Differenz $(c - H')$ den Wert von $\overline{H'}$ neben c vernachlässigen und wir können jetzt schreiben:

$$k = 2 \overline{H'}^2 \frac{d \ln \overline{H'}}{dc}$$

oder

$$k = 2 \frac{\overline{H'}^2}{c} \frac{d \ln \overline{H'}}{d \ln c}.$$

Bei der ersten Phase der Titration bekommt k den äußerst unsicheren Wert 10^{-11} und nimmt dann zu. Wir haben die Werte in der Tabelle V wiedergegeben.

Tabelle V.

Titrationssäure	Hinzugefügte Säuremenge Äq./kg	k der freigewordenen Säure
Milchsäure	0,011	$3{,}9 \cdot 10^{-10}$
Milchsäure	0,052	$3{,}6 \cdot 10^{-9}$
HCl	0,067	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$
Oxalsäure	0,1	$\sim 10^{-7}$

Trotz der Unsicherheit der Tabellenwerte können wir doch mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß, wenn es überhaupt Karbonate im Spinat gibt, diese beim Säurezusatz $\sim$ 0,06 Mol./kg zersetzt werden.

Es ist auffallend, daß die angebliche Zersetzung der Karbonate des Spinats mit der Konservierungsfähigkeit der Pflanzen nahezu zusammenfällt. Wir wollen deshalb die Karbonatalkalinität der Pflanzenflüssigkeiten beim Zersetzen der Säuren genauer studieren.

Die Karbonatalkalinität der Pflanzen mit und ohne Zusatz der Säuren.

Wir können jetzt die Karbonatalkalinität der Pflanzen nach Kauko und Knappsberg[10]) be-

[9]) F. Kubowitz, Biochem. Z. **274**, 285 (1934).

[10]) Y. Kauko und L. Knappsberg, Eine Methode zur Bestimmung der Karbonatalkalinität der Pflanzen. Suomen Kemistilehti **10**, 3.

stimmen, indem wir durch die Flüssigkeit einmal z. B. 0,03proz. und dann 100proz. Kohlensäure leiten und den p_H-Wert bestimmen. Dann berechnet sich die Alkalinität (Karbonatalkalinität) aus der Formel:

$$\ln P = \ln \overline{\overline{H}}\cdot (s + \overline{H}\cdot - \overline{OH'}) + \ln \frac{f_3 \cdot k_0}{k_s},$$

P = der Druck der Kohlensäure (Atm.), $\overline{\overline{H}}$ und $H\cdot$ = die Aktivität und Konzentration der H-Ionen, s = die Karbonatalkalinität der Lösung, die durch die Gleichung

$$s = \overline{OH'} + \overline{HCO_3'} + 2\overline{CO_3''} - \overline{H}\cdot$$

definiert wird.

$\overline{OH'}$, $\overline{HCO_3'}$ usw. = die Konzentrationen der entsprechenden Ionen, k_0 und k_s = die Gleichgewichtskonstanten der Auflösung und der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure; f_3 = der Aktivitätskoeffizient der HCO_3-Ionen.

Diese Konstanten heben sich gegenseitig auf, wenn uns, wie oben angedeutet wurde, zwei CO_2-Mischungen zur Verfügung stehen. Vorläufig haben wir aber nur mit 100proz. Kohlensäure gearbeitet und die Alkalinität unter Anwendung der von Kauko-Carlberg[11]) angegebenen Werte für den Bruch:

$$\frac{f_3 \cdot k_0}{k_s}$$

annäherungsweise berechnet.

Nach Kauko-Carlberg ist nämlich bei der ionalen Konzentration s = 10^{-3} Mol./kg und bei 18° C

$$\log \frac{f_3 \cdot k_0}{k_s} = 7{,}86.$$

Aus der mathematischen Ableitung des Ausdruckes für die Alkalinität s ist ersichtlich, daß dieser nur in einer reinen Carbonat-Bikarbonatlösung absolut richtige Werte gibt. Wenn es sich aber um Säuremischungen handelt, so fällt die berechnete Alkalinität etwas zu klein aus, weil die H-Ionenkonzentration zu hoch genommen wird. Indem nämlich $\overline{H}\cdot$ in ln $\overline{\overline{H}}\cdot$ die gesamte Aktivität der Wasserstoffionen der Lösung bedeutet, so bedeutet $H\cdot$ in dem Ausdruck $(s + H\cdot - \overline{OH'})$ nur denjenigen Teil der H-Ionen, der den Karbonat- bzw. Bikarbonationen zufällt. Da im allgemeinen die Wasserstoffionenkonzentration klein im Verhältnis zur Bikarbonatkonzentration ist, so begehen wir keinen großen Fehler, wenn wir für $H\cdot$ die gesamte H-Ionenkonzentration der Lösung anwenden. Wenn dagegen bei der Anwesenheit anderer Säuren die H-Ionenkonzentration derselben Größenordnung ist wie s, so erhalten wir für die Alkalinität zu kleine Werte.

In den meisten Fällen spielt die H-Ionenkonzentration keine bedeutende Rolle. Dagegen aber ist in dem Bruche

$$\frac{f_3 \cdot k_0}{k_s}$$

der Wert von f_3 von der ionalen Konzentration der Lösung abhängig und dieser Umstand kann einen erheblichen Fehler veranlassen. Diese Unsicherheit kann, wie Kauko-Knappsberg vorgeschlagen haben, durch Anwendung von zwei CO_2-Mischungen eliminiert werden.

Da es jetzt auf eine große Genauigkeit der Ausführung der Bestimmung ankommt, haben wir die Glaselektrode derart mit der Chinhydronelektrode geeicht, daß wir den p_H-Wert derselben und bekannten Bikarbonatlösung mit diesen beiden Elektroden bestimmten. Diese Versuche sind in der Tabelle VI wiedergegeben.

Es ist einleuchtend, daß in der reinen Bikarbonatlösung vor, während und nach der Sättigung mit 100proz. CO_2 die Chinhydron- und Glaselektrode bis auf ein kleines, in diesem Falle zu vernachlässigendes Asymmetriepotential der

Tabelle VI.

I. Kette: Chinh./~10^{-3} n $NaHCO_3$, 100 Proz. CO_2/ges. KCl/Veib./Chinh.
II. Kette: Chinh./Veib. Glas / ~10^{-3} n $NaHCO_2$, 100 Proz. CO_2/ges. KCl/Veib./Chinh.

Zeit des CO_2-Durchleit. Min.	Temp.	MV		p_H		Alkalinität	Bemerkungen
		I Chinh.-Elektr	II Glaselektr.	I Chinh.elektr.	II Glaselektr.		
0	23,8		323,6		7,57		Anfangswerte
0		322,0		7,55			
5			162,7		4,84		
7		162,6		4,84		[12])	
15		160,6		4,81		$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	
22	23,9		159,4		4,79	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	

[11]) Y. Kauko und J. Carlberg, Z. analyt. Chem. **102**, H. 11 und 12.

[12]) Wenn die Alkalinität aus den direkten Potentialmessungen von Carlberg, loc. cit., interpoliert wird, so erhalten wir $8{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Glaselektrode vollkommen übereinstimmende Werte geben.

Nachdem wir so festgestellt hatten, daß in einer Bikarbonatlösung die Glas- und Chinhydronelektrode identische Werte gaben, haben wir die Angaben dieser Elektroden in derselben Pflanzenflüssigkeit miteinander verglichen. Die Meßergebnisse sind in der Tabelle VII wiedergegeben.

Tabelle VII.

Durch die Spinatflüssigkeit wird 100proz. Kohlensäure geleitet und die Ketten:
I. Chinh./Pflanze/ges. KCl/Veib. /Chinh. und
II. Chin./Veib. Glas/Pflanze/ges. KCl/Veib./Chinh. werden gemessen.

Zeit des CO_2-Durchleit. Min.	Temp.	MV		p_H		Alkalinität	Bemerkungen
		I Chinh.-Elektr.	II Glaselektr.	I Chinh.elektr.	II Glaselektr.		
	22,4	267,6		6,64			Frische Pflanze
	22,4		244,6		6,25		
0	22,4	273,2		6,74			Frische Pflanze
8	22,4	231,2		6,02			nach 10 Min.
10	22,4		203,1		5,53		
15	22,5		196,7		5,44		
18	22,5	223,5		5,89			
30	22,7	232,4		6,05			
32	22,8		195,1		5,40	$3,5 \cdot 10^{-3}$	
125	22,9		189,0		5,30	$2,8 \cdot 10^{-3}$	
130	22,9	314,1		7,43			

Wir stellen also fest, daß die Glas- und Chinhydronelektroden in derselben Lösung vollkommen verschiedene Werte geben. Die Angaben der Chinhydronelektrode sind von Anfang an viel höher als diejenigen der Glaselektrode, und die ersteren nehmen mit der Zeit schnell zu. Wenn wir dann CO_2 durch die Flüssigkeit leiten, so nehmen in beiden Fällen die p_H-Werte ab. Bei der Glaselektrode erreicht p_H einen Endwert, bei der Chinhydronelektrode beginnt er bereits nach 30 Minuten zuzunehmen.

Die p_H-Werte der Chinhydronelektrode sind unmöglich. Sie können nur so erklärt werden, daß der Spinat reduzierende Stoffe enthält, die einen Wasserstoffdruck liefern, der denjenigen des Chinhydrons übersteigt. Die reduzierende Fähigkeit der Pflanzenflüssigkeit nimmt noch mit der Zeit zu. Die Anwendung der Chinhydronelektrode kann somit in diesem Falle nicht zulässig sein.

Die in den Versuchen der Tabelle VI angewandte Bikarbonatlösung ist ungefähr 10^{-3} normal. Wenn wir die Normalität der Lösung mit Hilfe der Messungen von Carlberg[13]) interpolieren, so erhalten wir für die Normalität $8,3 \cdot 10^{-4}$ Mol./kg, wenn wir aber die Karbonatalkalinität nach Kauko-Knappsberg berechnen, so finden wir $8,7 \cdot 10^{-4}$ Mol./kg. Die Übereinstimmung ist wohl gut, aber sie gibt nur den Umstand wieder, daß wir in der Formel für die Karbonatalkalinität den Wert von Carlberg für das konstante Glied der Gleichung zur Berechnung der Karbonatalkalinität anwandten. Da aber die Konzentration der Bikarbonatlösung $\sim 10^{-3}$ Mol./kg war, ist die Ermittlung der Alkalinität für unseren Zweck genügend genau.

Auf Grund dieser Überlegungen sowie den sich diesen anschließenden Vorversuchen haben wir nun die Alkalinität der Spinatflüssigkeit bestimmt. Diese Versuche werden in den Tabellen VIII—IX wiedergegeben.

Tabelle VIII.

100proz. Kohlensäure, durchgeleitet bei cs. 20°C. Kette: H_2/Veib.Glas/Pflanzenstoff 100 Proz. CO_2/ges. KCl/Veib./H_2.

Dauer des CO_2 Durchleitens Min.	MV	p_H	Alkalinität s Mol./kg
0	244,4	6,28	
10	219,5	5,85	
17	215,7	5,78	$8,3 \cdot 10^{-3}$
30	200,0	5,52	$4,6 \cdot 10^{-3}$
45	195,8	5,44	$3,8 \cdot 10^{-3}$
65	193,5	5,40	$3,5 \cdot 10^{-3}$
85	192,6	5,39	$3,4 \cdot 10^{-3}$
165	198,5	5,48	$4,2 \cdot 10^{-3}$

Aus vielen Untersuchungen Kauko's und seiner Mitarbeiter ist ersichtlich, daß die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen CO_2-Gas und

[13]) J. Carlberg, Bestämning av p_H-värdet i utspädda bikarbonatlösningar vid olika CO_2-tryck. Akademisk avhandling (Helsingfors 1935).

Lösung sicher im Verlauf von 20 Minuten eintritt. Da nun in unserem Versuch (Tabelle VIII) der p_H-Wert der Lösung stark variiert, kann das dadurch erklärt werden, daß die Alkalinität sich fortwährend langsam verändert. Dieses könnte vielleicht so verstanden werden, daß wir ein System von K—Ca-Karbonaten und Silikaten haben. Fürs erste werden sich die Ca-Karbonate auflösen, wobei die Alkalinität und der p_H-Wert trotz der 100proz. Kohlensäure einen hohen Wert erreichen. Aber die so aufgelösten Ca-Ionen verbinden sich jetzt mit dem Silizium-Skelett der Pflanze und die Alkalinität nimmt ab. Dann setzt der Ionenaustausch ein, das Skelett zerfällt und die Alkalinität nimmt zu. — Die letzte Phase kann aber auch so ausgelegt weden, daß die Zersetzung der Eiweißstoffe und die Bildung der basischen Bestandteile sich geltend machen.

Die Karbonatalkalinität der Pflanzenflüssigkeit beträgt offensichtlich wenigstens $5 \cdot 10^{-3}$ Mol./kg, aber sie kann unter Umständen einen beinahe doppelten Wert erreichen. Diese Karbonate werden nun durch die hinzugefügten Säuren zersetzt, die Alkalinität und der p_H-Wert nehmen ab.

Wir haben nun die Zersetzung der Karbonate durch Säuren verfolgt, daß wir nach dem Zusetzen der Säuren zu den Pflanzen die restierende Karbonatalkalinität bestimmten. Diese Werte sind in der Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX. Kette: Chinh./Veib. Glas/Pflanze, 100 Proz. CO_2/ges. KCl/Veib./Chinh.

Zeit des Durchleitens von CO_2, Min.	Temp.	Zugesetzte HCl-Mol./kg Pflanze + Wasser	MV	p_H	Alkalinität	Bemerkungen
0	18,6		243,2	6,28		
5	18,6		225,2	5,97		
10	18,6		216,8	5,83		
40	18,9		208,9	5,68		
65	18,9		208,7	5,68	$6{,}61 \cdot 10^{-3}$	
0	19,4	$40{,}6 \cdot 10^{-3}$	153,1	4,72		
5	19,4		149,6	4,66		
10	19,4		147,4	4,63		
30	19,0		144,3	4,57	$0{,}51 \cdot 10^{-3}$	
0	18,5	$45{,}0 \cdot 10^{-3}$	142,5	4,54		
10	18,5		142,5	4,54		
20	18,5		142,2	4,54	$0{,}48 \cdot 10^{-3}$	
0	18,5	$50{,}8 \cdot 10^{-3}$	133,2	4,38		
15	18,5		132,9	4,38		
35	18,4		132,8	4,38	$0{,}33 \cdot 10^{-3}$	
		$\sim 70 \cdot 10^{-3}$			0	Extrapoliert

Aus den Werten der Tabelle IX ist auch ersichtlich, daß die Pflanzenflüssigkeit sich langsam (etwa in 40 Minuten) mit der Kohlensäure ins Gleichgewicht stellt. In diesem Falle ist die Karbonatalkalinität $6{,}61 \cdot 10^{-3}$ Mol./kg. Wenn wir $40{,}6 \cdot 10^{-3}$ Mol. Salzsäure pro 1 kg Pflanze zusetzen, so wird der größte Teil des Karbonats zersetzt. Beim Zusetzen weiterer HCl-Beträge gelangen wir zu Lösungen, deren p_H sich durch Durchleiten der Kohlensäure gar nicht verändert. Die Lösung ist folglich mit 100proz. CO_2 gesättigt. Es werden jetzt außer den Karbonaten auch Salze irgendwelcher schwacher organischer Säuren zersetzt und nur etwa 4 Proz. der Salzsäure werden zur Zersetzung der Karbonate angewandt. Durch Extrapolieren kann man ermitteln, daß beim Zusetzen von etwa 0,07 Mol. der Säure auf 1 kg Spinat die Karbonate zersetzt werden. Da wir früher auf einem ganz anderen Wege fanden, daß $\sim 0{,}06$ Mol. Säure auf 1 kg Spinat die Karbonate zersetzen, so hat sich dieses Ergebnis gut bestätigen lassen.

Die auf diese Weise beobachtete Karbonatalkalinität kann zum Teil oder ganz durch die Bildung der Aminbasen entstanden sein. Dagegen muß allerdings angeführt werden, daß in der Tabelle IX eine zunehmende Alkalinität zu erwarten wäre. Das ist aber nicht der Fall. Im Gegenteil: nach dem Zusetzen von etwa $45 \cdot 10^{-3}$ Mol. Säure auf 1 kg Spinat verändert sich die Säurestufe nicht mehr mit der Zeit. Dieses läßt sich auch weiter an Hand der Werte der Tabelle X ganz deutlich feststellen.

Die Tabelle X verrät uns aber, daß beim Stehen unter Umständen in den Pflanzen Alkalien entstehen können. Wir haben nämlich früher gefunden, daß beim langsamen Zersetzen der Säuren die Säurestufe beim Zusetzen von 0,1 Mol.

Tabelle X.

Kette: Chinh./Veib. Glas/Pflanze/ges. KCl/Veib./Chinh. 100 Proz. CO_2.

Zeit des Durchleitens von CO_2(Min.)	Temperatur	Zugesetzte HCl-Mol.-kg Pflanze	MV	p_H
	19,8	$5 \cdot 10^{-2}$	238,1	6,18
	19,8		105,5	3,90
0	19,8		100,0	3,80
10	19,8		95,6	3,73
15	19,8		95,6	3,73
25	19,8		96,7	3,74
40	19,8		96,9	3,75
0	19,8	$8 \cdot 10^{-2}$	59,6	3,11
10	19,8		55,5	3,04
20	19,8		56,8	3,06
30	19,7		59,1	3,10
0	19,7	10^{-1}	31,9	2,63
5	19,7		31,8	2,63
10	19,6		31,8	2,63
25	19,6		30,8	2,61
35	19,6		29,4	2,59
45	19,6		29,4	2,59

Säure pro 1 kg Spinat etwa 3,5 wird. Wenn aber hier auf einmal $5 \cdot 10^{-2}$ Mol. Säure zugesetzt werden, so haben wir bei einem Zusatz von 0,1 Mol. eine Säurestufe von 2,59 erreicht! Dieselbe Tatsache haben wir auch mit Milchsäure feststellen können! In den Fällen also, wo das Zusetzen der Säure langsam vor sich geht, ist eine erhebliche Alkalibildung zu beobachten.

Aus den Werten der Tabelle X ist außerdem ersichtlich, daß die Karbonate bereits beim Zusetzen von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol. Säure vollständig zersetzt worden sind, weil der p_H-Wert kleiner als derjenige der reinen 100proz. Kohlensäurelösung (3,93) ist.

Es muß also festgestellt werden, daß der Spinat Karbonate enthält. Anders kann es auch nicht sein, weil die Luft etwa 0,03 Proz. Kohlensäure und die Pflanzenflüssigkeit, dieser entsprechend, auch Kohlensäure enthält. Wegen der Kohlensäureentwicklung in den Pflanzen muß der Kohlensäuregehalt der Pflanzenflüssigkeit bedeutend größer sein.

Da nun weiter die Pflanzen Salze enthalten, deren Säuren einen niedrigen p_H-Wert haben, so muß ein Teil der aufgelösten Kohlensäure als Karbonat bzw. Bikarbonat vorkommen. Dagegen ist es sehr möglich, daß die mit 100proz. Kohlensäure gewonnene Alkalinität größer ist als die ursprüngliche, aber es ist ebenso möglich, daß der gesamte Karbonatgehalt des Spinats größer als die gemessene Alkalinität ist.

Die Löslichkeit der Kohlensäure unter dem Druck 1 Atm. ist etwa 0,04 Mol./kg. Ist der Karbonatgehalt etwa $5 \cdot 10^{-3}$ Mol./kg, so hat die Kohlensäure der Lösung nach dem Zersetzen der Karbonate mit Säuren einen Druck von 0,1 Atm. Es kann also keine CO_2-Gasentwicklung festgestellt werden, und die direkte Bestimmung der freigewordenen Kohlensäure ist mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Wird der genaue Wert der Karbonatalkalinität gewünscht, dann kann er auf die schon erwähnte Art und unter Anwendung von zwei CO_2-Gasmischungen, die einen zu diesem Zweck passenden CO_2-Gehalt von 0,03 Proz. an haben, bestimmt werden.

Schlußbetrachtungen.

1. Durch die Praxis ist die Erfahrung erworben worden, daß zur Konservierung der Pflanzen eine Säuremenge von ca. 0,1 Äq.Mol./kg Futter nötig ist. Es ist allerdings nach Kuchler auch mit kleineren Säurequantitäten erfolgreich gearbeitet worden. So soll nach ihm z. B. schon 0,05 Mol. Milchsäure pro 1 kg Futter genügend sein und eine sehr schwache Säure, wie die Kohlensäure, konserviert nach Quinn und Jones auch.

2. Im allgemeinen herrscht die Ansicht, daß die Konservierung auf der vernichtenden Wirkung der H-Ionen beruht. Die Tätigkeit der schädlichen Gärungsbakterien soll bereits bei $p_H = 3$ bis 4 aufhören. Bei der Milchsäure wird nach Kuchler allerdings angenommen, daß die Wirkung derselben auf einer spezifischen Wirkung auf die Bakterien zurückzuführen ist. Der Einfluß der Kohlensäure und des Kohlenmonoxyds dürfte wohl auch auf eine ähnliche Weise erklärt werden.

3. Im Einklang mit diesen Erfahrungen haben wir durch Ermitteln der Säurestufe feststellen können, daß eine schnelle Veränderung im Spinat stattfindet, die sich so äußert, daß die Alkalität der Pflanze zunimmt. Diese Erscheinung ist auch dann festzustellen, wenn weniger als $\sim 0{,}05$ Mol./kg Säuren zugesetzt werden. Dieses dürfte mit der Erfahrung übereinstimmen, daß in der Praxis ca. 0,05—0,1 Äq.Mol./kg der Säuren zur Konservierung angewandt werden. Eine langsame Zunahme der Alkalität ist auch beim Durchleiten der 100proz. Kohlensäure zu beobachten gewesen.

4. Beim Zufügen von $\sim 0{,}1$ Mol. starker Säuren pro 1 kg Spinat werden p_H-Werte gefunden, die zwischen 2,5 und 4,3 fallen. Wenn die frischen Spinatblätter sofort mit der Säure gemischt werden, findet man kleinere p_H-Werte, wogegen beim Stehen die Blätter alkalischer werden.

5. Wenn die Säurestufe bis auf 2,5 hinabgedrückt wird, so kann wohl die Konservierung durch die H-Ionen erklärt werden [Fingerling[14])]. Wenn aber p_H einen Wert > 4 bekommt, so können wohl auch andere konservierende Einflüsse in Betracht kommen.

6. Wenn Säuren dem Grünfutter nach und nach zugefügt werden, so werden die Salze schwacher anorganischer und organischer Säuren des Grünfutters in der Reihenfolge zersetzt, so daß erst die schwächsten und dann die stärkeren in Freiheit gesetzt werden. Die Salze sind beim Säurezusatz von ca. 0,25 Äq.Mol./kg Spinat vollständig zersetzt.

7. Der p_H-Wert des Futters wird beim Zersetzen der Pflanzensalze durch die freigemachten schwachen Säuren bedingt. Erst nach der beendigten Zersetzung der Salze, d. h. nach dem Zusetzen von Säuren, etwa 0,25 Äq.Mol. stark, kommen die H-Ionen der zugefügten Säuren bei der Bildung des p_H-Wertes des Futters zur Geltung!

[14]) G. Fingerling, Verfahren zum Haltbarmachen von Grünfutter unter Zusatz von Keimtötungsmitteln. DRP. 522333 vom 11. 3. 1931; DRP. 536780 vom 8. 10. 1931.

8. Die Karbonate des Spinates werden beim Zusetzen von ca. 0,06 Äq.Mol. der Säuren pro 1 kg Spinat zersetzt. Es ist folglich nicht ausgeschlossen, daß die Konservierung gerade mit der Zersetzung der Karbonate der Pflanzen zusammenhängt, oder, daß kleine Mengen der daraufhin freiwerdenden Säuren die schädliche Gärung verhindern. Die Entscheidung dieser Frage fällt außerhalb unserer physikalisch-chemischen Untersuchung.

9. Wir wollen noch hervorheben, daß der p_H-Wert der Pflanzen sich weder mittels der Chinhydron- noch der Wasserstoffelektrode einwandfrei bestimmen läßt, weil in dem ersten Falle ein mit der Zeit zunehmendes Reduktionspotential der Pflanzensubstanz selbst sich stark geltend macht und im zweiten Falle der CO_2-Druck durch Wasserstoffgas beeinflußt würde. Die p_H-Bestimmungen mit Chinhydron in den Pflanzen fallen viel zu hoch aus. Diese Messungen sind auch dann fehlerhaft, wenn 100proz. Kohlensäure durchgeleitet wird, die Einwirkung des Zusatzes der stärkeren Säuren auf diese Messungen sollen aber später geprüft werden.

Experimenteller Beitrag zur Frage des Korrosionschutzes durch Kolloidgraphit.

Von Fritz Pavelka. (Eingegangen am 19. November 1937.)

(Aus dem Chemischen Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack, A.G., Wien.)

Seitdem das Problem der Korrosion in seiner Bedeutung erkannt wurde, ist eine große Menge experimentellen Materiales zusammengetragen worden, um das Wesen dieses Erscheinungskomplexes klarzulegen. Trotzdem sind die heutigen Ansichten nicht sehr einheitlich. Von der Annahme der Verursachung einer Überspannung durch den schützenden Stoff bis zum Schutz durch ein adsorbiertes Häutchen gibt es viele Variationen, und man glaubt, zwischen diesen fundamentale Unterschiede machen zu müssen.

In Wirklichkeit wird immer die Adsorption eines „Schutzstoffes" als der primäre und bestimmende Vorgang anzusehen sein. Aus der Natur des adsorbierenden und des adsorbierten Stoffes resultieren zwangsläufig die elektrischen Eigenschaften der Grenzschicht. Daß der adsorbierte Stoff in allen Zuständen von der molekularen Verteilung in Lösung angefangen über alle kolloiden beziehungsweise difformen Verteilungen bis zur Suspension mit einem Adsorber in Reaktion gebracht werden kann, verursacht jene kolloidchemisch selbstverständliche Differenziertheit der Schutzwirkung der verschiedenen untersuchten Stoffe.

Diese selbst waren unseres Erachtens meistens nicht genügend definiert oder sie sind kaum genau zu definieren. Es handelte sich dabei oft entweder um lösliche technische Gemenge organischer Stoffe oder durchaus polydisperse kolloide Systeme chemisch kaum bekannter Stoffe, und wenn selbst, wie zum Beispiel bei Gelatine, der Stoff eindeutig festgelegt erscheint, sind Angaben über deren Reinheit nicht vorhanden. Besonders wichtig erscheint uns aber nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung die Kenntnis der Reinheit aller bei den Korrosionsversuchen verwendeten Chemikalien zu sein, und zwar bis zu jenem Grade, der durch die Leistungsfähigkeit der analytischen Methoden begrenzt ist. Diese Forderung kann nicht rigoros genug eingehalten werden und wird durch die später angeführten Beobachtungen weiterhin begründet.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde kolloider Graphit gewählt. Die Sonderstellung des Kohlenstoffes im periodischen System, seine Neutralität gegen Säuren und Basen, die positive Ladung seiner Kolloidteilchen und insbesondere die Tatsache seiner elektrischen Leitfähigkeit ließen einigermaßen klare Versuchsbedingungen erwarten.

Wir können im wesentlichen zwei Typen von kolloiden Kohlenstofflösungen unterscheiden:

1. solche, die den Kohlenstoff als Graphit enthalten,

2. solche, die den Kohlenstoff in amorpher Form enthalten.

Beide weisen die wesentlichen Züge der hydrophoben Kolloide auf, daneben zeichnen sie sich durch relativ große Beständigkeit und durch ihr elektrisches Verhalten aus, zwei Eigenschaften, die für das in Frage stehende Gebiet besondere Wichtigkeit zu haben scheinen.

In vorliegendem seien die Versuche, die sich auf graphitischen Kohlenstoff beschränken, mitgeteilt[1]).

Die Teilchen kolloid gelösten Kohlenstoffs wandern anodisch. Diese Tatsache wollen wir als grundlegend für einen Teil der Wirkungen ansehen und dies im Zusammenhang später erörtern.

Es wurden die Wanderungsgeschwindigkeiten von im Handel befindlichen Präparaten[1]) von Kolloidgraphit zu messen versucht (Apparat von Coehn). Dies ist nur bedingt möglich. Man erhält auf der Kathodenseite zwar eine scharfe Trennungslinie, die sich auch bei längerer Ausdehnung der Kataphorese nicht verwischt. Man hat es hier offenbar mit den am langsamsten wandernden, größten Teilchen zu tun. Auch die im folgenden mitgeteilten Meßergebnisse beziehen sich nur auf diese. Im Anodenraum hingegen erfolgt die Wanderung diffus, es tritt eine stetig zunehmende Trübung ein, in dem Maße, als Teilchen ihrer Größe entsprechend zuwandern.

Wanderungsgeschwindigkeiten käuflicher Kolloidgraphite.

Tabelle I. Das Potentialgefälle beträgt 400 Volt, der Elektrodenabstand 37 cm.

Präparat	I	0,2 g/100 ccm H_2O	$3{,}05 \cdot 10^{-4}$ cm · sec^{-1} · Volt^{-1}
Präparat	I	0,2 g/100 ccm H_2O	$1{,}96 \cdot 10^{-4}$ cm · sec^{-1} · Volt^{-1}
Präparat	II	0,5 g/250 ccm H_2O	$2{,}49 \cdot 10^{-4}$ cm · sec^{-1} · Volt^{-1}
Präparat	II	0,5 g/250 ccm H_2O	$2{,}68 \cdot 10^{-4}$ cm · sec^{-1} · Volt^{-1}
Präparat	II	0,5 g/250 ccm H_2O	$1{,}64 \cdot 10^{-4}$ cm · sec^{-1} · Volt^{-1}

Diese Werte stimmen sehr gut mit den Messungen von H. Lachs und K. Gestel[2]) überein, die an nach Sabbatani[3]) hergestellten Solen gewonnen wurden. Die genannten Autoren geben als Mittelwert $2{,}92 \cdot 10^{-4}$ cm · sec^{-1} · Volt^{-1} an, demgegenüber beträgt der Mittelwert aus unseren Versuchen $2{,}36 \cdot 10^{-4}$ cm · sec^{-1} · Volt^{-1}.

Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit nach der ultramikroskopischen Methode würde es gestatten, Teilchen verschiedener Größe für sich auszumessen und statistisch die Geschwindigkeitsverteilung festzulegen; diese Methode war aber infolge der optischen Eigenschaften des Sols undurchführbar. Doch erscheint die Kenntnis der Größenordnung für das untersuchte Problem genügend und eine genaue Bestimmung überflüssig.

Aus Erfahrung war es uns bekannt, daß aus konzentrierten Solen, die in Metallgefäßen (Sn) längere Zeit aufbewahrt worden waren, Graphit in nicht unbeträchtlichen Mengen von der Metalloberfläche adsorbiert und in einer mechanisch nicht entfernbaren Weise festgehalten wird. Dieser Vorgang nimmt jedoch bis zum Sichtbarwerden des adsorbierten Graphites längere Zeit in Anspruch, und es war von Interesse festzustellen, ob Graphit nachweisbar auch bei kurzer Einwirkungsdauer am Metall adsorbiert wird. Der Nachweis wurde in folgender Weise geführt:

Eine Platte aus dekapiertem Eisenblech wurde mit Polierpapier blank geschliffen und hierauf mit einem in Äther getauchten Wattebausch mehrmals gereinigt. In den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden nun jeweils einige Felder auf der Eisenplatte mit einer 20proz. Lösung des Präparates I beziehungsweise II bestrichen, ein Teil der Felder blieb zur Kontrolle unbehandelt. Nach den angegebenen Zeiten wurden die aufgetragenen Schichten unter einem kräftigen Wasserstrahl mit einem Wattebausch weggerieben, hierauf die ganze Platte abgebürstet und mit einem Tuch getrocknet und wie oben mit einem Wattebausch und Äther gereinigt. Aus einer Pipette wurde nun auf die behandelten wie auf die unbehandelten Felder reines Knochenöl aufgetropft. Die Tropfen waren durchschnittlich sehr genau gleich groß: 1 ccm

[1]) Verwendet wurde das Präparat Kohydrol der J. D. Riedel-E. de Haën A. G.

[2]) H. Lachs und K. Gestel, Kolloid-Z. **59**, 170 (1932).

[3]) Sabbatani, Kolloid-Z. **14**, 29 (1914).

entsprach 51 Tropfen. Nach den unten angegebenen Zeiten wurden die Durchmesser der Tropfen möglichst genau gemessen. Es ergab sich:

Tabelle II.

Versuch Nr.	Präparat	Wartezeit Min.	⌀ behandelt mm	⌀ unbehand. mm	+ ⌀ in Proz.	Anmerkungen
1	I	5	6,45	7,2	8,83	Mittel aus 12 Versuchen
2	II	5	6,45	7,1	8,68	
3	I	5	7,47	7,93	4,76	Mittel aus 12 Versuchen
4	II	5	7,57	8,20	8,33	
5	I	20	8,21	9,56	16,4	Mittel aus 10 Versuchen
6	II	20	8,21	10,76	30,2	
7	I	20	7,7	9,1	18,1	Mittel aus 10 Versuchen
8	II	20	7,7	11,7	51,9	

Es soll noch bemerkt werden, daß die genauen Werte der Tropfendurchmesser von einer überraschenden Übereinstimmung waren, was den Wert der Messungen erhöht. Es seien beispielsweise die Meßwerte der Reihe 3 beziehungsweise 4 angeführt:

Kontrollversuch	I	II
7,4	8,2	8,1
7,7	7,9	8,1
7,7	7,5	8,9
7,5	7,7	8,2
7,6	8,0	8,0
7,3	8,0	7,7
7,5	8,1	8,2
7,5	8,4	8,5
7,6	7,8	7,9
7,8	7,8	8,2
7,7	7,9	8,4
7,6	7,9	8,2

Die Oberflächenspannung des Eisens beziehungsweise des Graphites ist nicht gemessen, doch kann man den Messungen also ohne Zweifel entnehmen, daß man es auf den behandelten Feldern keinesfalls mit der Oberfläche reinen Eisens zu tun hat, es muß ein beträchtlicher Teil mit einer Substanz mit kleinerer Oberflächenspannung, also mit Graphit bedeckt sein. Besonders beachtenswert ist die Tatsache, daß sich eine Erhöhung der Wartezeit sehr stark durch eine auf ein vielfaches gesteigerte Erhöhung des Tropfendurchmessers ausdrückt.

Wenn oben von einer Adsorption des kolloiden Graphites an Metallflächen die Rede war, so wollen wir dies mit einer gewissen Einschränkung aufgefaßt wissen. Reine Adsorption des kolloiden Graphites an Eisen nachzuweisen dürfte unmöglich sein, da von der kataphoretischen Wirkung der Lokalströme, die durch die Struktur des Eisens bedingt sind, nicht abstrahiert werden kann. Der Kataphorese wird wohl die Aufgabe zufallen, die kolloiden Graphitteilchen in die Grenzschichten zu bringen, wo sie dann durch molekulare Kräfte adsorptiv festgehalten werden.

Das Zusammenspiel dieser beiden Vorgänge genügt zweifellos zur Erklärung der Erscheinungen, die im folgenden beschrieben werden sollen.

Beständigkeit von Eisen gegen Säuren.

Es seien zunächst einige Versuche zusammengestellt, die die Beeinflussung der Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf Eisen durch die Gegenwart kolloiden Graphites dartun.

Die Eisenproben bestanden aus Stücken immer desselben Eisenbleches, waren 1,5 mm dick und wiesen beiderseitig eine Fläche von 13,2 qcm auf. Knapp vor Beginn der Versuche wurden die Bleche mit Polierpapier blankgeschliffen. Die gelöste Eisenmenge wurde bestimmt, indem die Probeplättchen nach gründlicher Reinigung und Trocknung gewogen wurden. In den nun folgenden Tabellen bezeichnen wir als Korrosionsgeschwindigkeit die Zahl der Milligramme Eisen, die pro qcm und Stunde in Lösung gehen.

Als Kennzeichen der Wirksamkeit des Schutzes benützen wir den Quotienten aus der Differenz zwischen Korrosionsgeschwindigkeit ohne und mit Schutzkolloid und der Korrosionsgeschwindigkeit ohne Schutzkolloid. Diese Zahl wird gleich 1, wenn die Wirksamkeit des Schutzes vollkommen ist, d. h. jeder Angriff des Korrosionsmittels hintangehalten wird, und wird um so kleiner, je weniger dies der Fall ist:

$$W = \frac{V_0 - V_k}{V_0}.$$

Die Eisenproben wurden in jeweils 330 ccm der betreffenden Säurelösung vermittels einer Gummischlinge eingehängt. Durchwegs wurde

immer eine Parallelprobe ohne Kolloidgraphit durchgeführt, die Konzentration an Kolloidgraphit betrug in den geschützten Lösungen 0,02 Proz. (= 0,1 Proz. Kohydrol).

Tabelle III. (Probe 1 ohne, Probe 2 mit Kolloidgraphit.) Fe: $\frac{n}{100}$ HCl; 13,2 qcm; 18° C; in 2 0,1 Proz. Kohydrol.

Stunden	Gewichts-Veränderung 1	Gewichts-Veränderung 2	Korrosions-Geschwindigkeit 1	Korrosions-Geschwindigkeit 2	W
	g	g	g	g	g
0	0,0000	0,0000			
24	—0,0139	+0,0109			
48	—0,0210	+0,0236	Mittel 0,0299	Mittel 0,0056	Mittel 0,81
72	—0,0260	+0,0181			
96	—0,0431	+0,0061			
168	—0,0663	—0,0124			

Tabelle IV. (Probe 3 ohne, Probe 4 mit Kolloidgraphit.) Fe: $\frac{n}{10}$ HCl; 13,2 qcm; 18° C; in 4 0,1 Proz. Kohydrol.

Stunden	Gewichts-Veränderung 3	Gewichts-Veränderung 4	Korrosions-Geschwindigkeit 3	Korrosions-Geschwindigkeit 4	W
	g	g	g	g	g
0	0,0	0,0			
24	—0,0575	—0,0325			
48	—0,1139	—0,0678	Mittel 0,135	Mittel 0,092	Mittel 0,32
72	—0,1330	—0,0916			
144	—0,2566	—0,1750			

Probe 1 war nach 46 Stunden mit einer dünnen, ganz locker aufsitzenden Rostschicht überzogen, während Probe 2 die typische Färbung von geglühtem, mit Hammerschlag bedecktem Eisen (in der Folge als „eisenschwarz" bezeichnet) angenommen hatte. Probe 1 war nach Beendigung des Versuches grau-matt, Probe 2 eisenschwarz, glänzend. Über den Zustand der Oberfläche gibt am besten die Mikroaufnahme Fig. 1 Auskunft.

Bereits nach 24 Stunden war die Probe 3 grau und infolge der Säureeinwirkung matt, Probe 4 war glatt, glänzend „eisenschwarz"; dieses Ansehen veränderte sich kaum bis zum Abbruch des Versuches. Fig. 2 zeigt den Zustand der beiden Probeplättchen nach Abbruch des Versuches.

Es müßte nun interessant sein zu untersuchen, welche Wirkung die Anlegung eines kleinen +Potentials an das Probeplättchen her-

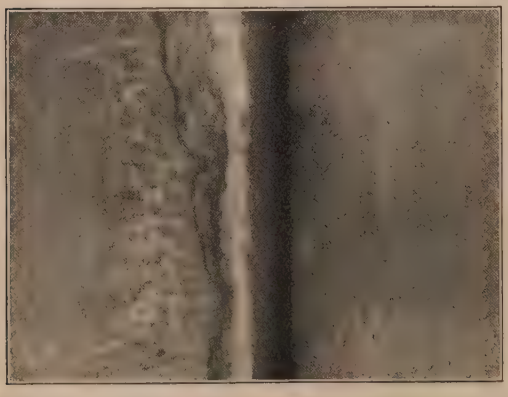


Fig. 1a

Fig. 1b

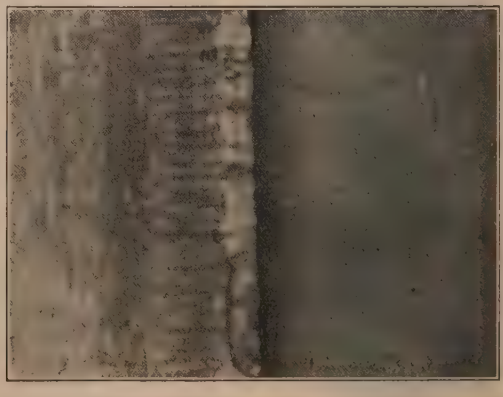


Fig. 2a

Fig. 2b

vorruft. Zu diesem Zwecke wurde ein Palladiumblech von 6 qcm Fläche in das gleiche Gefäß getaucht und außen mit dem Probeplättchen leitend verbunden. Die übrigen Versuchsbedingungen wurden so gehalten, wie in Tabelle III und IV, so daß die Resultate direkt vergleichbar sind.

Tabelle V. (Probe 5 ohne, Probe 6 mit Kolloidgraphit.) Fe: $\frac{n}{100}$ HCl; 13,2 qcm; 18° C; in 6 0,1 Proz. Kohydrol, kurzgeschlossen mit Palladium.

Stunden	Gewichts-Veränderung 5	Gewichts-Veränderung 6	Korrosions-Geschwindigkeit 5	Korrosions-Geschwindigkeit 6	W
	g	g	g	g	g
24	—0,2280	—0,0077	Mittel 0,364	Mittel 0,019	Mittel 0,948
48	—0,3093	—0,0136			
72	—0,3460	—0,0177			

Tabelle VI. (Probe 7 ohne, Probe 8 mit Kolloidgraphit.) Fe; $\frac{n}{10}$ HCl; 13,2 qcm; 18° C; in 8 0,1 Proz. Kohydrol. Probe kurzgeschlossen mit Palladium.

Stunden	Gewichts-Veränderung 7	Gewichts-Veränderung 8	Korrosions-Geschwindigkeit 7	Korrosions-Geschwindigkeit 8	W
	g	g	g	g	g
24	—0,2455	—0,0835	Mittel 0,397	Mittel 0,156	Mittel 0,61
48	—0,3480	—0,1332			
96	—0,4457	—0,1972			

Die Farbe der Probe 5 war bereits nach 24 Stunden die des blanken Eisens, beim Fortschreiten des Versuches kam die Kristallstruktur des Bleches zum Vorschein, bei Probe 6 war die Farbe nach 24 Stunden eisenschwarz, bei Beendigung war das Blech grau angelaufen. Fig. 3 gibt den Zustand der beiden Proben bei Beendigung der Versuche wieder.

Bei Probe 7 war bereits nach 24 Stunden die kristalline Struktur des Bleches zum Vorschein gekommen und wurde bis zum Ende des Versuches immer plastischer herausgearbeitet, Probe 8 war feinmatt und grau. Fig. 4 zeigt die beiden Plättchen bei Beendigung des Versuches.

Prinzipiell würde das Ergebnis dieses Versuches sowohl die schützende Wirkung des kolloiden Graphites erhärten als auch auf die wesentliche Rolle hinweisen, die die Kataphorese für das Heranbringen der Kolloidteilchen an die zu schützende Fläche spielt. Während die Wirk-

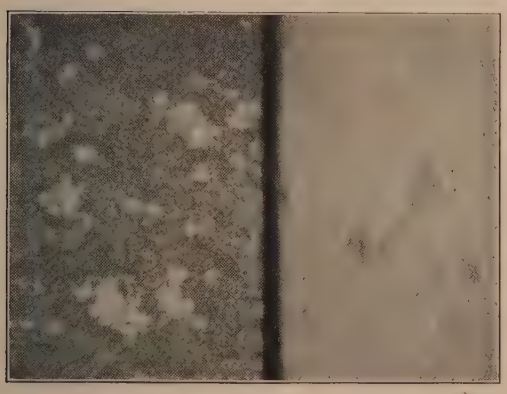


Fig. 3a Fig. 3b

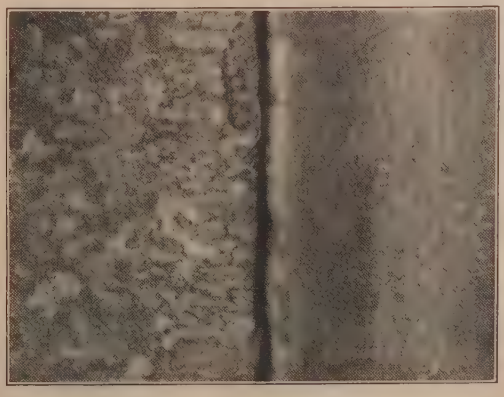


Fig. 4a Fig. 4b

samkeit des Schutzes in $\frac{n}{100}$ beziehungsweise $\frac{n}{10}$ Salzsäure **0,81** beziehungsweise **0,32** beträgt, steigen diese Werte bei Anlegen einer kleinen Spannung (über diese wird später noch eingehender gesprochen werden) auf **0,95** beziehungsweise **0,61**. Dabei beträgt die gelöste Eisenmenge das Doppelte bis Fünffache bei Herstellung eines Elementes mit Palladium. Der besseren Übersicht halber sind die Ergebnisse in Fig. 5 gra-

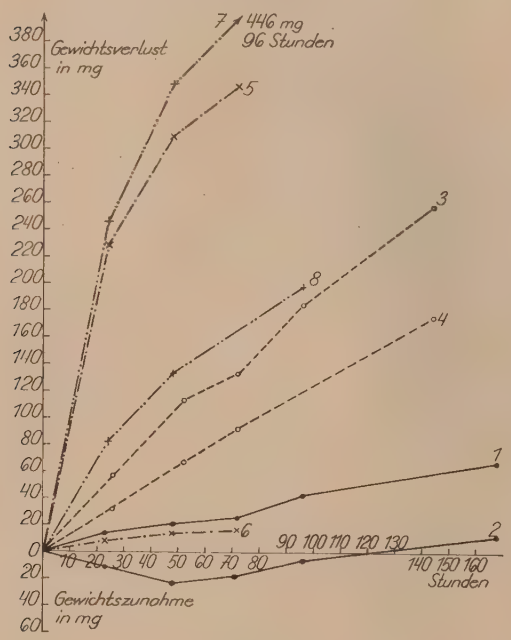


Fig. 5

phisch dargestellt. Die schützende Wirkung des Kolloidgraphites kommt in den Kurven 2, 4, 6, 8 gegenüber den zugehörigen Blindversuchen 1, 3, 5, 7 ohne Kolloidgraphit deutlich zur Geltung. Bei der verwendeten, sehr geringen Graphitmenge von 0,02 Proz. (vom Säurevolumen gerechnet) ist der Schutz sogar bei künstlicher Herstellung eines Elementes so groß, daß die aufgelöste Eisenmenge der aufgelösten Eisenmenge ohne Kolloidgraphit bei der gleichen Säurekonzentration jedoch ohne Anlegung einer Spannung entspricht. Dies bedeutet bei einem Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit von 0,0299 auf 0,364 (Versuch 1 und 5 ungeschützt) und 0,0056 auf 0,019 (Versuch 2 und 6 geschützt) eine Verschiebung des Verhältnisses der Korrosionsgeschwindigkeit von 1:5,34 (ohne künstliche Elementbildung) auf 1:19,1 (mit künstlicher Elementbildung) in $\frac{n}{100}$ Salzsäure und von 1:1,46 auf 1:2,54 in $\frac{n}{10}$ Salzsäure. Das heißt, daß bei Herstellung eines künstlichen Elementes das Verhältnis der Korrosionsgeschwindigkeiten sich auf das zwei- bis vierfache erhöht. Daß dieser Quotient mit der Säurekonzentration wächst (und bei gleicher Kolloidgraphitkonzentration dem Wert 1 zustrebt), erscheint durchaus selbstverständlich.

In diesem Zusammenhange müßte es von Interesse sein, festzustellen, ob tatsächlich von der Oberfläche der Probeplättchen Graphit in nachweisbaren Mengen aufgenommen wird.

Die von der Oberfläche aufgenommenen und zur Wirkung gelangenden Mengen von Kolloidgraphit zu bestimmen, dürfte vielleicht ganz exakt nicht möglich sein. Eine Reinigung der Plättchen nach dem Versuch ist nicht zu umgehen und wenn diese auch nur in kräftigem Spülen zur Entfernung der Säure und der Salze besteht, ist es nicht sicher, ob nicht schon Graphitteilchen entfernt werden, die an der Schutzwirkung beteiligt waren.

Da es zunächst wenig wichtig erscheint, die absoluten aufgenommenen Mengen zu kennen, wurde so vorgegangen: Nach Abbruch der Korrosionsversuche wurde gründlich gewässert und getrocknet. Hierauf wurde mit einem Schaber die Oberflächenschichte so entfernt, bis überall das blanke Eisen zu sehen war. Aus der Fläche der Plättchen und dem Gewicht der erzielten Späne ergab sich, daß die Oberfläche in einer durchschnittlichen Tiefe von 1—1,5 μ entfernt worden war. Die Späne wurden nun zwecks Kohlenstoffbestimmung in einem Marsofen verbrannt. Das Ergebnis war:

Kohlenstoffgehalt

des verwendeten Eisenbleches:	0,98 Proz. C
der Späne aus Versuch 2:	2,50 Proz. C
der Späne aus Versuch 4:	3,50 Proz. C
der Späne aus Versuch 8:	1,12 Proz. C

Diese Werte sind überaus hoch. Die Art der Durchführung der Kohlenstoffbestimmung erlaubt höchstens eine Festlegung der Größenordnung der Graphitdeckschicht. Man gelangt bei Verwendung eines Durchschnittes obiger Kohlenstoffgehalte unter der Annahme, daß die Fläche der Probeplättchen gleichmäßig bedeckt ist, zu Schichtdicken von 0,05—0,1 μ, ein Wert, der mit den Vorstellungen über Größe und Form der Kolloidgraphitteilchen aufs beste übereinstimmt.

Von der Überlegung ausgehend, daß in der Praxis für eine Elementbildung mit Eisen wohl hauptsächlich Kupfer und Kupferlegierungen in Frage kommen, wurden die folgenden Versuche, soweit mit einem Kurzschlußmetall gearbeitet wurde, mit Kupferfolien ausgeführt.

In den Tabellen VII und VIII sind die Ergebnisse zusammengestellt, wie sie mit $\frac{n}{100}$ und $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure erhalten wurden.

Die Proben 9a und 9b waren nach Abbruch des Versuches grau und matt (geätzt), die Proben 10a und 10b glatt und „eisenschwarz".

Dasselbe, aber mit $\frac{n}{10}$ H_2SO_4.

Die Probeplättchen 11a und 11b waren nach Abbruch des Versuches grau und matt, die Oberfläche fein kristallinisch, die Probeplättchen 12a und 12b dunkelgrauschwarz und etwas rauh.

Das Ergebnis der Tabellen VII—X deckt sich völlig mit den in Tabellen III—VI ange-

Tabelle VII. (Probe 9a ohne, Probe 10a mit Kolloidgraphit.) Fe; $\frac{n}{100}$ H_2SO_4; 13,2 qcm; 18° C; in 10a 0,1 Proz. Kohydrol.

Stunden	Gewichts-Veränderung 9a	Gewichts-Veränderung 10a	Korrosions-Geschwindigkeit 9a	Korrosions-Geschwindigkeit 10a	W
	g	g	g	g	g
48	—0,0230	—0,0185	Mittel 0,025	Mittel 0,02	Mittel 0,20
120	—0,0466	—0,0421			
216	—0,0710	—0,0668			

Tabelle VIII. (Probe 9b ohne, Probe 10b mit Kolloidgraphit.) Fe; $\frac{n}{100}$ H_2SO_4; 13,2 qcm; 18° C; in 10b 0,1 Proz. Kohydrol. Probe kurzgeschlossen mit Kupfer.

Stunden	Gewichts-Veränderung 9b	Gewichts-Veränderung 10b	Korrosions-Geschwindigkeit 9b	Korrosions-Geschwindigkeit 10b	W
	g	g	g	g	g
24	—0,0323	—0,0194	Mittel 0,057	Mittel 0,038	Mittel 0,34
48	—0,0434	—0,0298			
72	—0,0656	—0,0434			
120	—0,0907	—0,0594			

Tabelle IX. (Probe 11a ohne, Probe 12a mit Kolloidgraphit.) Fe; $\frac{n}{10}$ H_2SO_4; 13,2 qcm; 18° C; in 12a 0,1 Proz. Kohydrol. Probe kurzgeschlossen mit Kupfer.

Stunden	Gewichts-Veränderung 11a	Gewichts-Veränderung 12a	Korrosions-Geschwindigkeit 11a	Korrosions-Geschwindigkeit 12a	W
	g	g	g	g	g
48	—0,0837	—0,0567	Mittel 0,115	Mittel 0,075	Mittel 0,35
120	—0,2014	—0,1302			
216	—0,3282	—0,2141			

Tabelle X. (Probe 11b ohne, Probe 12b mit Kolloidgraphit.) Fe; $\frac{n}{10}$ H_2SO_4; 13,2 qcm; 18° C; in 12b 0,1 Proz. Kohydrol. Probe kurzgeschlossen mit Kupfer.

Stunden	Gewichts-Veränderung 11b	Gewichts-Veränderung 12b	Korrosions-Geschwindigkeit 11b	Korrosions-Geschwindigkeit 12b	W
	g	g	g	g	g
24	—0,0947	—0,0332	Mittel 0,189	Mittel 0,0715	Mittel 0,62
48	—0,1367	—0,0493			
72	—0,2172	—0,0788			
120	—0,2986	—0,1131			

führten Resultaten. Wir können die Wirksamkeit des Schutzes in $\frac{n}{100}$ und $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure mit 0,20 und 0,35 feststellen und beobachten wieder ein Ansteigen der Wirksamkeit auf 0,34 beziehungsweise 0,62, wenn die Probe unter dem Einfluß der Potentialdifferenz Cu—Fe gestanden hat. Dies bedeutet durchschnittlich eine Verdopplung der Wirksamkeit, obwohl wieder die absolut gelöste Eisenmenge, wie zu erwarten, zugenommen hat.

In Fig. 6 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Besonders sei nochmals auf die ebenso wie in Fig. 5 deutlich erkennbare bedeutend größere Spreitung der Kurven bei Elementbildung hingewiesen (9b und 10b gegenüber 9a und 10a; 11b und 12b gegenüber 11a und 12a), sowie auf die Tatsache, daß die durch die Elementbildung hervorgerufene Erhöhung der Korrosion sich unverhältnismäßig bei den ungeschützten Proben bemerkbar macht.

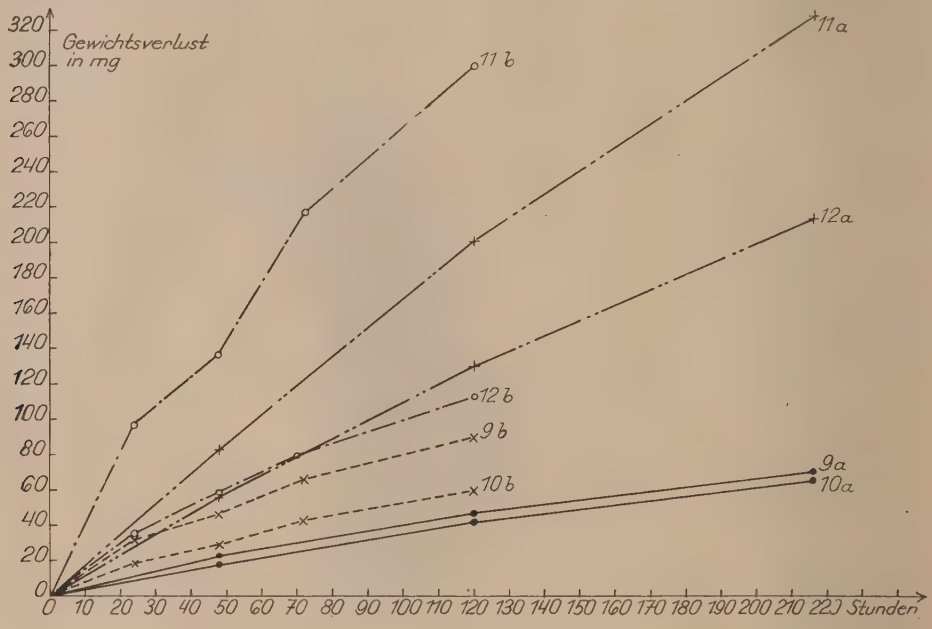


Fig. 6

Die große Bedeutung, die dem Vorhandensein eines kleinen Potentials, das zwischen dem zu prüfenden Eisenblech und einer Hilfselektrode vorhanden war, zukam, legte es nahe, diese Untersuchungen durch eine Beschreibung der elektrischen Vorgänge zu ergänzen. Vor allem muß betont werden, daß die Nebeneinanderstellung der Korrosion mit und ohne Elementbildung nicht auch gleichzeitig Korrosion mit Hilfe und ohne Mitwirkung des durch dieses Element gelieferten elektrischen Stromes bedeutet.

Denn ein Eisenblech, in der Art, wie es verwendet wurde, ist ja alles eher als homogen. Es handelt sich bei der Anwendung einer Hilfselektrode bestenfalls um eine Verstärkung der Wirkung der durch die Ungleichförmigkeit des Materials bedingten Lokalelemente. In welcher Weise sich dies abspielt, wird später noch erörtert werden.

Nach Tödt[4]) kann man die Korrosion an Lokalelementmodellen ausführen „in der Weise, daß das zu untersuchende Metallpaar in eine Lösung getaucht und die dabei auftretende Stromstärke gemessen wird".

Die Anwendung dieser Methode auf das Paar Eisen—Kupfer führte zu einem Mißerfolg: der sich einstellende Reststrom stand nicht im Zusammenhang mit der durch die Wägung bestimmten aufgelösten Eisenmenge. (Nur in einem Fall von 7 Versuchen war der Reststrom und die gewichtsmäßig bestimmte gelöste Eisenmenge gleichzeitig größer.)

[4]) Tödt, Z. Elektrochem. **34**, 586 (1928).

Die Proben wurden in allen Fällen unter genau den gleichen geometrischen Bedingungen untersucht. Die Eisenblechprobe war die gleiche wie früher, ihre Oberfläche betrug 13,2 qcm, die zweite Elektrode war ein Kupferblech von 5 qcm Oberfläche. Der Strom wurde mit einem Instrument von 1 m A Gesamtausschlag, das noch 10 μ A direkt gut abzulesen gestattete, gemessen. Der Widerstand des Instrumentes war 100 Ohm.

Gemessen wurde die korrodierte Eisenmenge wie früher immer nach 24 und 48 Stunden, und zwar parallel ohne und mit Zusatz von Kolloidgraphit. Die Strommessung wurde in der ersten Stunde in passenden kurzen Intervallen, dann am Ende des Versuches vorgenommen. Der Reststrom sank nach dem rapiden Abfall der ersten Minuten langsam und gleichförmig und blieb von 12 Stunden an (wahrscheinlich schon früher, doch lag die Nacht dazwischen, in der nicht beobachtet wurde) absolut konstant.

Die Versuche wurden mit $\frac{n}{10}$ und $\frac{n}{100}$ Salzsäure und $\frac{n}{10}$ und $\frac{n}{100}$ Schwefelsäure vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle XI zusammengestellt. Der Beginn der Reststromkurven ist in den Kurven VII und X festgehalten, die Reststromstärke nach 24 Stunden ist aus Tabelle XI ersichtlich.

Tabelle XI. Fe; 13,2 qcm; 18° C; kurzgeschlossen über 100 Ω (Instrument!) mit 5 qcm Cu.

Versuch Nr.	Säure	Gewichts-Verlust 24 Stunden	Gewichts-Verlust 48 Stunden	Korrosions-Geschwindigkeit	Wirksamkeit	Reststrom 24 Stunden	Anmerkung
19	$\frac{n}{100}$ HCl	—0,0300	—0,0575	0,091	0,528	68 μ A	
20	$\frac{n}{100}$ HCl	—0,0145	—0,0265	0,042		65 μ A	0,1 g Kohydrol je 100 ccm
21	$\frac{n}{10}$ HCl	—0,0713	—0,1302	0,206	0,500	70 μ A	
22	$\frac{n}{10}$ HCl	—0,0352	—0,0656	0,103		100 μ A	0,1 g Kohydrol je 100 ccm
23	$\frac{n}{10}$ H_2SO_4	—0,0827	—0,1450	0,229	0,673	85 μ A	
24	$\frac{n}{10}$ H_2SO_4	—0,0226	—0,0475	0,075		100 μ A	0,1 g Kohydrol je 100 ccm
25	$\frac{n}{100}$ H_2SO_4	—0,0175	—0,0341	0,054	0,425	63 μ A	
26	$\frac{n}{100}$ H_2SO_4	—0,0098	—0,0198	0,031		63 μ A	0,1 g Kohydrol je 100 ccm

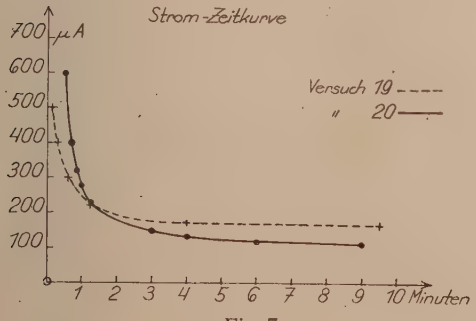


Fig. 7

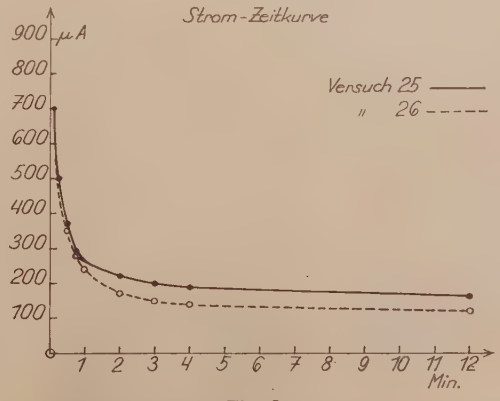


Fig. 8

Der Verlauf der Versuche aus Tabelle XI ist in Fig. 9 übersichtlichkeitshalber graphisch dargestellt.

Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung der Wirksamkeit bei den bis auf die Reststrommessung gleichen Versuchspaaren aus Tabellen VIII und XI (25/26) beziehungsweise aus Tabellen X und XI (23/24!). Durchwegs ist feststellbar, daß die Wirksamkeit des Schutzes bei

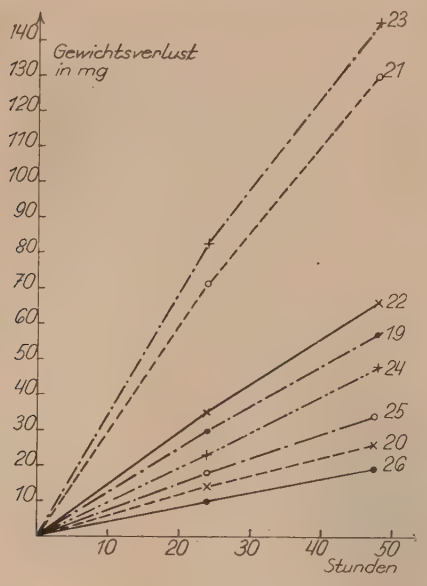


Fig. 9

Herstellung eines Elementes um Beträchtliches zunimmt, im Durchschnitt steigt die Wirksamkeit des Schutzes durch den anwesenden Kolloidgraphit auf das Doppelte.

Überraschend sind, wie schon angedeutet wurde, die gemessenen Reststromwerte. Nur im Paar 19/20 ist der Reststrom dort größer, wo mehr Eisen aufgelöst wurde. In den anderen Fällen ist der Reststrom bei Gegenwart von Kolloidgraphit entweder gleich (25/26) oder um 10—15 Proz. größer (21/22) und (23/24), obwohl die aufgelöste Eisenmenge ungefähr nur die Hälfte gegenüber der ungeschützten Elektrode beträgt. Dieselbe Erfahrung wurde auch bei einer Reihe von orientierenden Vorversuchen gemacht. Daraus würde sich ergeben, daß die auf ein vielfaches gesteigerte aufgelöste Eisenmenge (siehe auch Fig. 5!) nicht auf die Wirkung des künstlich hergestellten Elementes zurückgehen kann. Außerdem steht die dem gemessenen Strom äquivalente Eisenmenge in einem argen Mißverhältnis zur gesamten gelösten Eisenmenge.

In Tabelle XII seien die entsprechenden Werte einander gegenübergestellt, wobei jedoch als durchschnittliche Stromstärke über 24 Stunden der Mittelwert aus dem geraden Teil der Stromzeitkurve (zwischen 5 und 24 Stunden) genommen wurde.

Angenommen wurde also eine durchschnittliche Stromstärke, die eher zu hoch gegriffen ist, somit für die Annahme, die Vergrößerung der Korrosion bei Bildung eines künstlichen Elementes sei lediglich auf die anodische Auflösung des Probematerials zurückzuführen, günstiger. Trotzdem entspricht der dieser Strommenge äquivalente Betrag des aufgelösten Metalles nur einem kleinen Teil des überhaupt in Lösung gegangenen Metalles. Obwohl die aufgelöste Eisenmenge um fast das zehnfache schwankt (9,8 mg bis 82,7 mg), sind die dem Elementstrom äquivalenten Eisenmengen praktisch gleich. Da das untersuchte Gebilde in allen Fällen geometrisch gleich war, können die Werte der Tabelle XII als Beweis genommen werden, daß die Stromstärke abhängig ist von der Depolarisation des edleren Metalles durch den zudiffundierenden Sauerstoff. Für die erhöhte Auflösung müssen aber andere Gründe gesucht werden als die anodische Auflösung durch den fließenden Elementstrom. Im folgenden wird auf diesen Punkt noch näher eingegangen werden. Beachtenswert ist, daß der stromgelöste Anteil in den $\frac{n}{100}$ Säuren wesentlich größer ist (das Doppelte) als in den $\frac{n}{10}$ Säuren, in welchen die Reaktion an und für sich spontan viel heftiger abläuft.

Tabelle XII.

Versuch Nr.	Stromstärke 24 Stunden	Äquivalente Eisenmenge	Dies sind % vom gesamten Eisen
19	121 μ A	0,003025	10,1
20	107 μ A	0,00337	20,9
21	135 μ A	0,00345	4,84
22	122 μ A	0,00384	10,9
23	150 μ A	0,00375	4,53
24	152 μ A	0,00389	17,2
25	132 μ A	0,00330	19,0
26	119 μ A	0,00298	30,2

Betrachtet man die angeführten Ergebnisse, so ergibt sich folgendes Bild für die Wirksamkeit des Kolloidgraphites: Die Teilchen des kolloiden Graphites werden zunächst durch kataphoretische Vorgänge in die Grenzschicht gebracht und vorwiegend an den unedleren (anodischen) Teilchen adsorbiert. Hier können sie die anodische Auflösung der Gefügebestandteile auf verschiedene Weise hemmen: durch Verhinderung der Diffusion der Anionen zur Metalloberfläche, in untergeordnetem Maße vielleicht durch Kurzschließung benachbarter (anodischer und kathodischer) Gefügebestandteile. Der erstgenannte Vorgang wird bei genügender Verhinderung der Diffusion durch entsprechende Bedeckung dazu führen können, daß sich die Polarität gegenüber den früher kathodischen Nachbarn umkehrt, worauf auf jenen derselbe Vorgang ablaufen wird. Dieses

Spiel wird sich solange wiederholen, bis ein Gleichgewichtszustand eingetreten sein wird. Diesem Gleichgewichtszustand entspricht die Auflösung der geschützten Elektrode, die Wirksamkeit des Schutzes wird spezifisch von den Eigenschaften des verwendeten Kolloids (Adsorbierbarkeit, Teilchengröße usw.) abhängen.

Der vorstehend angenommene Wechsel in der Polarität und die damit verbundene Bedeckung sowohl der ursprünglich anodischen und kathodischen Gefügebestandteile durch die vorhandenen Kolloidteilchen bewirken einen ganz wesentlichen Effekt der Gegenwart von Kolloidgraphit. Abgesehen von der Bedeutung und Verminderung der korrodierten Eisenmenge erfolgt der Angriff der Säuren ganz gleichmäßig über die gesamte Oberfläche. Es kommt entweder zu keiner oder zu einer eben wahrnehmbaren Herausarbeitung der Gefügebestandteile, die aber unverhältnismäßig klein ist gegenüber dem differenzierten Angriff auf die ungeschützten Proben. In Fig. 10 sind 2 Proben aus verschiedenen Versuchen gegenübergestellt, bei welchen die abgelöste Menge gewichtsmäßig gleich ist. Der Unterschied zwischen der ungeschützten (a) und der geschützten (b) Probe ist augenfällig, und es liegt auf der Hand, daß diese Tatsache eine hervorragende praktische Bedeutung besitzt, die nach Abschluß von im Gange befindlichen Untersuchungen im besonderen erörtert werden wird.

Fig. 10a Fig. 10b

Nun zur Wirkung der Kupferelektrode: Wie gezeigt, führt die Bildung eines Elementes mit Kupfer als zweite Elektrode zu einer auf das vielfache erhöhten Auflösung des Eisens. Diese Erhöhung der aufgelösten Eisenmenge beträgt aber ein mehrfaches (und zwar je nach den Versuchsbedingungen das 3—20fache) der Menge, die dem Faraday'schen Gesetze entsprechen würde. Es genügt also offensichtlich nicht, anzunehmen, daß der Elementstrom die direkte anodische Auflösung des Probeplättchens bewirkt (diese Wirkung könnte man sich so differenziert denken, daß die anodischen Strukturelemente direkt anodisch aufgelöst werden, während durch die Depolarisation der kathodischen Strukturelemente die Lokalströme erhöht werden und damit implizite die Auflösung der anodischen Anteile). Diese Wirkung müßte aber dem Elementstrom unbedingt äquivalent sein.

Demgegenüber möchten wir auf die Möglichkeit verweisen, daß allerkleinste Mengen Kupfer in Lösung gehen. Dies auch dann, wenn die Elektroden erst nach Schließung des äußeren Stromkreises mit dem Elektrolyten (in unserem Falle mit der betreffenden Säurelösung) in Berührung kommen. Ein Teil des in Lösung gegangenen Kupfers wird durch das Eisen zementiert, die so entstehenden Lokalelemente sind aber in einer höheren Größenordnung wirksam, da ihr innerer Widerstand (Widerstand in der Flüssigkeit!) infolge der mikroskopischen Abstände überaus klein ist.

Diese Ansicht findet ihre Stütze darin, daß es möglich war, durch Zufügung von Mikromengen von Kupfer dieselben Effekte zu erzielen, wie durch die künstliche Elementbildung. Es waren zur Erzielung des gleichen Ergebnisses wie bei der geschilderten Anordnung nur 8—20 γ Kupfer nötig. Wie leicht solche Mengen in Lösung gehen, ist uns aus anderen Untersuchungen bekannt[5]).

So werden zum Beispiel beim bloßen Rühren mit einem Kupferstab (Durchmesser 3 mm, Eintauchtiefe 1 cm)

an eine $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung
in 30 Sek. 10 γ Kupfer
in 60 Sek. 17 γ Kupfer

an eine 0,5proz. Ferrirhodanidlösung
in 60 Sek. 5 γ Kupfer

abgegeben. Dies sind bereits Mengen, wie sie für die früher geschilderte Wirkung der Elementbildung durchaus ausreichen.

Daß die Wirksamkeit des Schutzes gerade in den Fällen mit künstlicher Elementbildung größer ist als in den anderen Fällen, kann nur eine Ursache haben: daß das in Lösung gegangene Kupfer durch den kolloiden Graphit größtenteils adsorbiert wird. Damit kommt auch das

[5]) F. Pavelka, Mikrochemie 23, 202 (1937).

Wesentlichere der korrosionsfördernden Momente, die Lokalelementbildung, in Fortfall.

In diesem Zusammenhang sei ganz besonders auf zwei Gesichtspunkte hingewiesen, die unseres Erachtens bei Korrosionsstudien die größte Aufmerksamkeit verdienen: 1. wäre die Reinheit (qualitativ und quantitativ) der verwendeten Reagenzien aufs sorgfältigste festzulegen; 2. wäre darauf zu achten, ob eine auftretende Korrosionsverminderung nicht im wesentlichen, ähnlich wie oben beschrieben, auf einer Adsorption korrosionsbeschleunigender Verunreinigungen beruht.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Wanderungsgeschwindigkeit kolloider Graphitteilchen (am Kohydrol) mit $2{,}36 \cdot 10^{-4}$ cm · sec^{-1} · Volt^{-1} bestimmt.

2. Die Adsorption von Graphit an Eisen aus 20proz. Kohydrollösungen wurde einerseits durch Benetzungsversuche mit Öl sowie durch direkte analytische Bestimmung nachgewiesen.

3. Es wurde die Wirksamkeit des Schutzes von 0,1 Proz. Kohydrol in $\frac{n}{10}$ beziehungsweise $\frac{n}{100}$ Salz- und Schwefelsäure gegenüber Eisen bestimmt.

4. Die Wirksamkeit steigt bei Anlegung einer kleinen Spannung. Sie steigt auf ungefähr das Doppelte, wenn das untersuchte Eisen ein Element gegen Kupfer bildet.

5. Die aufgelöste Menge steht in keinem Zusammenhang mit dem im Element fließenden Strom. Diesem entspricht nur ein kleiner Bruchteil des gelösten Eisens (5—30 Proz.).

6. Es wird angenommen, daß die erhöhte Korrosion bei Elementbildung durch in Lösunggehen des edleren Metalles und Niederschlagung desselben am Eisen und die dadurch hervorgerufene Bildung von Lokalelementen hervorgerufen wird.

7. Die erhöhte Wirksamkeit des Kohydrols bei Vorhandensein eines Elementes wird auf die Adsorption des in Lösung gegangenen edleren Metalles zurückgeführt.

8. Ein besonderer Effekt des Kohydrols ist die Verhinderung eines Herausarbeitens der Gefügebestandteile bei der Korrosion; auf den „nivellierenden" Effekt dieses Präparates wird hingewiesen.

Über Polydispersität und Polymolekularität.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

Nichtkolloidchemiker beklagen sich zuweilen, und leider nicht ganz ohne Berechtigung, über die Schwierigkeiten und besonders die Mehrdeutigkeiten der kolloidchemischen Nomenklatur. Nun darf natürlich nicht übersehen werden, daß die ungewöhnlich große Phänomenologie der Kolloidforschung hier zwangsläufig zu einer reicheren Nomenklatur führen muß als beispielsweise auf dem Gebiete der Thermodynamik. Anderseits muß zugegeben werden, daß in der Kolloidchemie gelegentlich neue Namen nicht mit der gleichen Bedachtsamkeit gegeben werden wie etwa Scheckunterschriften. Besonders jüngere Forscher und Fachgenossen, die aus anderen Gebieten in die Kolloidchemie hineinkommen, nehmen sich zuweilen nicht die Mühe, genau nachzusehen, was eigentlich der begriffliche Inhalt eines terminus technicus ist, den sie vielleicht nur von zweiter oder dritter Hand verwendet gesehen haben. In anderen Fällen sind Fachgenossen, die von anderen Ausgangspunkten her in das Gebiet der Kolloidchemie eintreten, zuweilen so durchdrungen von der Neuartigkeit des Gebietes, daß sie der Meinung sind, das von ihnen persönlich zum ersten Male Gesehene auch unbedingt neu benennen zu müssen. Oft handelt es sich hier aber nur um subjektiv neue Erkenntnisse, die, objektiv gesehen, schon von früheren Autoren gewonnen, definiert und benannt worden sind. Dieselbe Sache wird auf diesem Wege also immer wieder neu benannt. Ja es kann sogar vorkommen, daß ein älterer Kolloidforscher von einem (als Kolloidchemiker) jüngeren Fachgenossen — vielleicht im Schwunge einer solchen Begeisterung für das neuerkannte Gebiet — lebendigen Leibes und gewaltsam beerbt wird, indem ihm trotz lauten Protestes ein wohldefinierter terminus technicus weggenommen und für eine andere Sache verwendet wird; vgl. Kolloid-Z. **67**, 330 (1934).

Eine besonders bedauerliche Folge dieser mangelnden Disziplin auf nomenklatorischem Gebiete ist das Auftreten zahlreicher Scheinprobleme und entsprechend fruchtloser Diskussionen. Die vor kurzem erschienene 183. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen aus dem Freiburger Chemischen Institut „Über Poly-

dispersität und Polymolekularität" von G. V. Schulz[1]) ist ein neues Beispiel eines solchen auf ungenauer Kenntnis des Schrifttums beruhenden Scheinproblems. G. V. Schulz behandelt das Verhältnis der beiden Begriffe Polydispersität und Polymolekularität zueinander und beginnt seine Ausführungen mit der Definition: „Der Ausdruck Polydispersität bezeichnet bekanntlich die in kolloiden Systemen auftretende Erscheinung, daß die Kolloidteilchen nicht von einheitlicher Größe sind." Diesem Begriff wird der andere der Polymolekularität gegenübergestellt mit folgender Definition: „Als Polymolekularität soll demgegenüber die an sehr vielen hochmolekularen Stoffen anzutreffende Eigenschaft bezeichnet werden, daß ein auf Grund seiner chemischen Reaktionen einheitlicher Stoff aus Molekülen verschiedener Größe zusammengesetzt ist." Bereits dieser Ansatz ist verfehlt, weil G. V. Schulz eine Definition des Begriffes Polydispersität gibt, die nicht nur in nebensächlicher, sondern in grundsätzlicher Beziehung unrichtig ist, d. h. sowohl der ursprünglichen als auch der in der heutigen Kolloidchemie üblichen Definition widerspricht.

Die Begriffe „dispers", „polydispers" usw. sind vom Verfasser vor etwa 30 Jahren geschaffen und entwickelt worden, so daß der Verfasser glaubt, eigentlich wissen zu müssen, was man darunter verstehen soll. Die Einführung des Begriffes der dispersen Systeme erfolgte (bekanntlich) auf Grund der Erkenntnis, daß zwischen groben etwa mikroskopischen Zerteilungen und kolloiden Zerteilungen und molekularen und ionaren Zerteilungen, also echten Lösungen, experimentell alle Übergänge vorhanden sind. Es erwies sich offenkundig zweckmäßig, das allen drei genannten Gruppen von Gebilden Gemeinsame herauszuheben. Dies war die räumliche periodische Diskontinuität, während der Hauptunterschied zwischen den dreierlei Systemen, mindestens der trivialste, sofort in die Augen springende Unterschied in der Feinheit dieser periodischen Diskontinuitäten, also im Dispersitätsgrad besteht. Im übrigen war diese Begriffsbildung eine bewußte und zu ihrer Zeit sehr mutige und radikale Emanzipation von der klassischen physikalisch-chemischen Einteilung der Welt in homogene und heterogene Systeme und, nebenbei, auch in Gleichgewichte und Ungleichgewichte. Der Begriff der Dispersität ist also erheblich allgemeiner als etwa der Begriff der Heterogenität und umfaßt ausdrücklich Diskontinuitäten jeden Grades einschließlich der Dimensionen 10^{-8} cm und kleiner. So heißt es in einem zusammenfassenden Vortrag im Jahre 1912: „Ja es gibt sogar disperse Systeme, die vorwiegend aus einer einzigen Energieart bestehen, z. B. die Elektronenströme, wie sie in manchen der neueren Strahlungen vorliegen. Dies sind rein elektrische Dispersoide, d.h. periodisch im Raum auftretende Häufungen elektrischer Energie. Solche Systeme sind darum besonders interessant, weil sie den maximalen Zerteilungszustand aufweisen, den elektrische Energie überhaupt annehmen kann. Handelt es sich um solche maximale Diskontinuitäten rein chemischer Energie, so spricht man von Atomen; bei gleichzeitiger Variation von elektrischen und chemischen Eigenschaften nennt nam die maximal dispersen Quanten Ionen; eine andere gemeinschaftliche Gruppe maximaler periodischer Diskontinuitäten nennt man Moleküle usw."[2]) Die Fruchtbarkeit dieser Begriffsbildung hat sich so vielfach erwiesen und ist so vielseitig anerkannt worden — vgl. z. B. den kurzen Überblick über die Geschichte der Kolloidchemie in H. Freundlich's Kapillarchemie —, daß der Begriff der dispersen Systeme heute zu den feststehenden Grundbegriffen der Kolloidchemie gezählt werden kann, wie jede elementare Einführung in dieses Gebiet zeigt. Desgleichen kann G. V. Schulz in Hunderten von in- und ausländischen Schriften die Worte „molekular- und iondispers" (molecularly dispersed usw.) verwendet finden im Sinne der Kennzeichnung eines Dispersitätsgrades von der Größenordnung 10^{-8} cm und kleiner.

Es ist also ein unverständlicher Irrtum, den Begriff Dispersität oder aber auch den Begriff Polydispersität nur auf die mittleren, nur auf die kolloiden Zerteilungen zu beschränken, wie dies G. V. Schulz tut. Das Verhältnis der Begriffe Polydispersität und Polymolekularität ist vielmehr dasselbe wie von Hund und Pudel. Jedes polymolekulare System ist definitionsgemäß ein polydisperses System, aber nicht umgekehrt. G. V. Schulz verwechselt den Begriff der Teilchengröße mit dem Begriff der Teilchenkräfte. Von den verschiedenen Sorten von Teilchen, die es gibt, ist eine Art ausgezeichnet dadurch, daß ihre Größe durch Primärvalenzen bestimmt wird (Moleküle, Eukolloide usw.), während es bei den anderen Teilchenarten andere, speziell schwächere, etwa van der Waals'sche oder Ionengitter-Kräfte sind, welche die Teilchen zusammenhalten. Die von G. V. Schulz behandelte Anti-

[1]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **44**, 102 (1938).

[2]) Wo. Ostwald, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie (Dresden und Leipzig 1912), S. 7; auch abgedruckt in Kolloid-Beih. **4**, 1 (1912).

these: Polydispersität und Polymolekularität ist also ein Scheinproblem, entstanden auf Grund einer irrtümlichen Definition des ersteren Begriffs. Die von Schulz geäußerte Furcht, „daß leicht Widersprüche entstehen können, wenn man die beiden Begriffe nicht auseinanderhält", ist nur begründet dann, wenn man sich wie G. V. Schulz nicht genau orientiert, was der erstere Begriff bedeutet, oder wenn man ihm völlig willkürlich eine neue Bedeutung unterstellt.

Zu den weiteren Ausführungen von G. V. Schulz über das gleichzeitige Auftreten von Polydispersität und Polymolekularität in ein und demselben System sei kurz bemerkt, daß auch diese Erkenntnis mehrere Jahrzehnte alt ist. Der Verfasser nannte solche Gebilde 1911 „komplexe" Dispersoide und diskutierte damals ihre Eigenschaften an dem besonders klaren Fall der kritischen Flüssigkeitsgemische, bei denen wir neben dem kolloiden Dispersitätsgrad der Tröpfchen oder Molekülschwärme noch die molekularen Dispersitäten der zwei Lösungen zu unterscheiden haben. Etwa ebenso alt ist die Unterscheidung von Primär- und Sekundär-Teilchen, oder von Mononen und Polyonen (R. Zsigmondy). Ebenso selbstverständlich, das heißt lange bekannt, ist die Tatsache, daß die Kräfte, welche diese verschiedenen Dispersitäten in solchen komplexen Dispersoiden bestimmen, verschiedener Natur und Intensität sein können. Bei einem Ton-Sol spricht die Wiegner'sche Schule seit Jahrzehnten von äußeren und inneren Dispersitäten. Die ersteren sind z. B. durch mechanische Mittel zu beeinflussen, und die Kräfte, welche ihren Dispersitätsgrad im Sol bestimmen, sind dieselben Ionenkräfte, die in anderen lyophoben Solen auftreten. Für die inneren Dispersitäten und ihre Änderungen sind die Gitterkräfte der permutoid strukturierten Ton-Teilchen verantwortlich.

Zusammenfassung.

Die Ausführungen von G. V. Schulz über Polydispersität und Polymolekularität sind schon im Ansatz hinfällig, da ihnen eine unrichtige Definition des Begriffes „Dispersität" zu Grunde liegt. Die weiteren Ausführungen über gleichzeitiges Auftreten mehrfacher Dispersität mit verschiedenen dispergierenden Kräften in ein- und demselben System enthalten keinerlei neue Gedanken oder Tatsachen.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Hutchinson, M. L., und T. K. Sherwood, **Der Flüssigkeitsfilm bei der Gasabsorption.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 836, 1937.)

Die Aufnahme reiner Gase durch Wasser wird in einem Glasgefäß mit eingebautem Rührer verfolgt. Bei größerer Rührgeschwindigkeit ist der Filmkoeffizient k_L etwa im Betrage von 0,6 der Rührgeschwindigkeit. Das Molekulargewicht, die Diffusionsgeschwindigkeit und die Wasserlöslichkeit, überhaupt die Art des Gases sind von geringem Belang: man findet stets k_L = etwa 3,2 ± 20 Proz. Unterhalb 171 T/Min. und im Ruhezustand treten spezifische Konvektionseinflüsse in Erscheinung. Pr.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Schuh, A. E., und H. C. Theuerer, **Organische Überzüge. Einfluß der Filmdicke auf die physikalischen Eigenschaften und das Verhalten bei der Exposition.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 182, 1937.)

Für die Haftfestigkeit, Rißbildung usw. ist die Dicke des Films weitgehend verantwortlich. — Die Abreibefestigkeit und Ausdehnungsfähigkeit des Films gibt ein Maß für seine relative Festigkeit und somit für seine Haltbarkeit. Die Widerstandsfähigkeit gegen Schlag ermöglicht die Beurteilung der Festigkeit der Adhäsion auf der Unterlage in ihrem zeitlichen Verlauf. Schrumpft der Film nachträglich, so kann die effektive Adhäsionsfestigkeit nachlassen, obwohl der Relativwert gut ist. Pr.

Payne, H. F., und W. H. Gardner, **Permeabilität von Lackfilmen. Relativer Einfluß der Struktur und anderer Faktoren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 893, 1937.)

Diese wichtige Eigenschaft ist nur für einen Film spezifisch, wenn die durchtretende Substanz und die beim Durchtritt herrschenden Bedingungen definiert sind. Verschiedene Filme werden bezüglich der Permeabilität untersucht mit den Flüssigkeiten: Wasser, Benzol, Azeton, Alkohol und Äthylazetat. Die Permeabilität hängt ab von der Fähigkeit des Films, die betr. Flüssigkeit zu lösen, der relativen Porosität und der Aufsaugefähigkeit des Films. Diese Faktoren sind gleichwichtig für die Bestimmung der Durchlässigkeit wie es die physikalischen Dimensionen und der Abfall der Dampfspannung durch den Film hindurch sind. Im Anfangsstadium haben Strukturveränderungen einen Einfluß auf den endgültig erzielbaren Durchgang. Erst nach diesem ersten ungleichmäßig verlaufenden Stadium tritt das Fick'sche Diffusionsgesetz regelnd in Erscheinung, gleichgültig, ob die Flüssigkeiten auf den Film lösend wirken oder nicht. Der Diffusionsmechanismus für die verschiedenen Paare von Filmen und Flüssigkeiten wird erörtert. Pr.

III. Kolloidforschung.

Hüttig, G. F., **Die Zwischenzustände, welche bei chemischen Umwandlungen fester Stoffe durchschritten werden.** (Chemiker-Ztg. **61**, 408, 1937.)

Kurzes Sammelreferat zu obigem Thema. Reaktionen fester Stoffe miteinander ohne den Übergang in eine andere Phase. Reaktionen bei erhöhter Temperatur lassen sich durch schnelle Kühlung „einfrieren", so daß die Untersuchung der Zwischenzustände möglich wird. Bei der Reaktion von Fe_2O_3 auf ZnO bilden sich zunächst ausgesprochene Adsorptionsverbindungen auf der Oberfläche der weniger beweglichen Komponente (ZnO) aus; dann erst diffundiert der beweglichere Stoff in das Kristallgitter des Partners hinein. Pr.

Mason, R. B., und C. S. Taylor, **Explosionen von Staubwolken aus Aluminiumstaub.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 626, 1937.)

Die untere Explosionsgrenze liegt bei etwa 40 mg Aluminiumstaub im Liter trockner Luft bzw. bei Sauerstoffpartialdrucken unter 10 Proz. Die Teilchendurchmesser des Staubes betragen 0,28 bzw. 0,14 Mikron; das letztere Pulver zeigt ausgezeichnete Eigenschaften bez. seiner Dispersion und Suspension und dürfte eines der feinsten und lockersten Pulver sein, die bisher hergestellt werden konnten. Pr.

Cupples, H. L., **Benetzungs- und Ausbreitungsfähigkeiten wässeriger Lösungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 924, 1937.)

Wässerige Lösungen von NaOH mit 1 Proz. verschiedener höherer Fettsäuren werden geprüft bezüglich der Oberflächenspannung, der Grenzflächenspannung gegen Mineralöl und dem Ausbreitungskoeffizienten. Die Kurven verlaufen jeweils analog. Die Benetzungsfähigkeit einer Seifenlösung, gemessen nach der Ausbreitung auf Mineralöl, entspricht der Schaumbildungsfähigkeit, der Reinigungswirkung und der Fähigkeit, Schmutz zu suspendieren. Pr.

Wiegand, W. B., **p_H-Eigenschaften kolloiden Kohlenstoffs.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 953, 1937.)

Genaue Angaben über den Einfluß der p_H auf kolloid verteilten C (Ruß) für verschiedene technische Zwecke (Kautschuk, Farbe, Tinte). Pr.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Sinnat, F. S., J. G. King u. A. Mac Farlane, **Hydrierung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 133, 1937.)

Besprechung der Arbeiten der Fuel Research Station, London, besonders auf dem Gebiete der Behandlung von Tieftemperaturteeren bei 300—510° und 200—400 Atm. Bei $> 450°$ wird das Produkt hellgelb und transparent. Pr.

Pier, M., **Kohlehydrierung. Ein Vergleich der Hydrierungsprodukte aus Kohle und aus Öl.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 140, 1937.)

Beschreibung der deutschen Arbeiten über katalytische destruktive Hydrierung bei hohen Drucken und Temperaturen in Gegenwart von schwefelunempfindlichen Katalysatoren. Kohlenwasserstoffe verschiedenster Art lassen sich je nach dem Arbeitsgang aus demselben Ausgangsmaterial gewinnen. Pr.

Thiel, A., **Fluoreszenzmessungen mit den Hilfsmitteln der Absolutkolorimetrie. I. Mitteilung: Ein Fluoreszenzphotometer zur Untersuchung des Reche-schen Phänomens und ähnlicher Erscheinungen.** (Biochem. Z. **294**, 221, 1937.)

Es wird eine genaue Beschreibung eines vom Verf. technisch durchgebildeten Fluoreszenzphotometers gegeben, das zur Messung der Fluoreszenz von Körperflüssigkeiten und Exsudaten bei Ultraviolettbestrahlung (Phänomen von Reche) geeignet ist, aber auch für beliebige physikalicsh-chemische Untersuchungen fluoreszierender Stoffe Verwendung finden kann. Der bei Leitz, Wetzlar, erhältliche Apparat ist für 1 ccm Untersuchungsflüssigkeit dimensioniert. Sch.

Kratschmayer, R., und H. Jesserer, **Studien zur Biuretreaktion. V. Mitteilung. Über die Biuretreaktion bei niedermolekularen organischen Substanzen.** (Biochem. Z. **292**, 421, 1937.)

Auf Grund der in der vorhergehenden Arbeit gewonnenen Erfahrungen über das Zustandekommen der Biuretreaktion werden niedermolekulare organische Substanzen in der zuvor beschriebenen Weise mit NaOH und $CuSO_4$ versetzt. Es zeigt sich, daß entgegen den Angaben der Literatur Histidin, Serin, Colamin, Succinimid und Arginin nur tiefblaue Lösungen, aber keine Biuretreaktion geben. Guanidin vermag in alkalischer Lösung kein Cu zu binden. Dagegen wird bei Argininamid eine dem Biuret vollkommen analoge Biuretreaktion gefunden. Da das α-Monobenzoylargininamid ebenfalls eine deutliche, der Argininmethylester dagegen keine Biuretreaktion gibt, können im Argininamid nur die $—CONH_2$-Gruppen des Säureamids gemeinsam mit den $—C{<}^{NH}_{NH_2}$-Gruppen des Guanidinrestes für die Cu-Bindung in Frage kommen. Hierin liegt insofern eine Abweichung von der von Schiff für das Zustandekommen der Biuretreaktion aufgestellten Regel (vgl. Liebigs Ann. **299**, 236, 1893), als hier die für die Farbreaktion befähigten beiden Gruppen $—CONH_2—$, bzw. $—C{<}^{NH}_{NH_2}$ nicht, wie es die Regel angibt, durch ein Atom Kohlenstoff oder Stickstoff vereinigt sind, sondern durch 4 C- und 1 N-Atom. Der Widerspruch kann durch die Annahme behoben werden, daß bei Argininamid durch sterische Lagerung der Kette die endständigen C-Atome durch das eintretende Cu genähert werden. Auch das Argininanhydrid gibt die Biuretreaktion, da hier ebenfalls die beiden Gruppen für das eintretende Cu benachbart liegen dürften. Es ist daher zweckmäßig, die Schiff'sche Regel in folgender Weise zu erweitern: Biuretreaktion tritt bei denjenigen Substanzen ein, die mindestens 2—$CONH_2$—, —$CSNH_2$- oder $—C{<}^{NH}_{NH_2}$-Gruppen in bezug auf das eintretende Cu in benachbarter Stellung enthalten. Sch.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Podschus, E., U. Hofmann und K. Leschewski, **Röntgenographische Strukturuntersuchung von Ultramarinblau und seinen Reaktionsprodukten.** (Z. anorg. allg. Chem. **228**, 305, 1936.)

„Es ist abzulehnen, daß der Schwefel in kolloidem Zustand vorläge, der nach älteren Anschauungen, die sich auch jetzt noch in Handbüchern finden, die

Ultramarinfarbe hervorrufen soll. Die Größenordnung solcher Schwefelkolloide, die ein mehrfaches der Gitterdimensionen beträgt, macht eine Unterbringung innerhalb des Gitters unmöglich. Befänden sich aber die Schwefelteilchen als Beimengungen zwischen den Kristallen, dann müßte in Nitrat- oder Chloratschmelzen eine Oxydation eintreten. Tatsächlich zeigt aber Ultramarinblau in derartigen Schmelzen eine auffallende Beständigkeit und verändert seine Farbe bis 550° nicht."

Ebenso wie bei anderen gefärbten Verbindungen kann auch hier die letzte Ursache der Färbung noch nicht quantitativ erklärt werden. Sicher ist aber, daß der Farbträger der Schwefel ist, und zwar in einem besonderen polysulfidähnlichen Zustand. Er ist durch Alkaliionen gebunden, die zugleich den Schwefel im Alumosilikat-Gerüst des Gitters festhalten, das selbst dem Schwefel eine stabile Wohnung bietet. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Seeger, P. G., **Vitalfärbbarkeit der Asziteszelle.** (Arch. exper. Zellf. **20**, 280, 1937.)

Im Tumoraszites des Ehrlich'schen Mäusekarzinoms werden nach der Färbbarkeit mit basischen und sauren Vitalfarbstoffen vier Zellgruppen unterschieden, deren erste mit normalen Exsudatzellen verglichen, deren andere als Stufen degenerativer Umwandlung angesehen werden. Typus I weist im Sinne R. Keller's starke positive Orte auf, II weniger davon, III ist stark negativ, IV indifferent; azidimetrisch steigen die p_H-Werte von 5,0—6,8 oder 7,0 der beiden ersten Typen auf 6,0—8,4 des Plasmarestes und 7,6—9,8 der Vakuolen bei Typus III und 8,4—10,0 bei Typus IV. Die verstärkte Negativität in III könnte vermehrte Wachstumsgeschwindigkeit und Teilungsfähigkeit zur Folge haben, bis durch Verschiebung der elektrostatischen Ladungen die Stoffwechsel- bzw. fermentativen Prozesse irreversibel geschädigt werden. —r.

Fritz, Fr., **Über die „Pseudorhizoide" der Fucuseier.** (Arch. exper. Zellf. **20**, 362, 1937.)

Das Protoplasma unbefruchteter Eier von Fucus serratus und vesiculosus kann in hypertonischen Lösungen (oder unter Erwärmen) quellen und in Form offener Schläuche ausfließen oder unter Vakuolisierung quellen und sich mit einer Membran bedecken oder endlich unter schwacher Quellung sich mit einer doppeltbrechenden Membran (vermutlich von Folienstruktur) bedecken (vergleichende Versuche mit Seeigeleiern). —r.

Rubinstein, D. L., und V. Pevsner, **Untersuchungen über einseitige Permeabilität, II.** (Protoplasma **28**, 262, 1937.)

Wie Rubinstein eine einseitige Wasserpermeabilität der Froschhaut auf Versuchsfehler zuückführen will (s. Kolloid-Z. **76**, 241, 1936), so bestreitet er diese Möglichkeit hier nach seinen Versuchen mit Methylenblau, Thionin und Toluidinblau. Diese Farbstoffe treten nach Alkohol- oder Formalinfixierung der Haut in beiden Richtungen durch; wenn die Hautpotentiale in isotonischer KCl-Lösung reversibel oder durch längere Behandlung mit dest. Wasser oder jener Lösung irreversibel aufgehoben werden, soll die Haut den einseitigen Durchtritt der Farbstoffe noch weiter bewahren. Unter Ablehnung elektrostatischer Auffassungen wollen die Verfasser die einseitige Permeabilität mit chemischen Veränderungen der durchtretenden Stoffe (undissoziierter Farbstoff — Farbion, oxydierter Farbstoff — Leukoform, Hexose — Hexosephosphat usw.) und daraus folgender Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeit an den beiden Oberflächen erklären. [Auf die Einwände von Huf (s. Kolloid-Z. **79**, 240, 1937) wird hier noch nicht geantwortet.] —r,

Weber, Fr., **Plastiden-Studien.** (Protoplasma **28**, 283, 1937.)

Von den Chromoplasten von Adoxa sind die Chromatophoren optisch anisotrop, nicht aber die braunroten Rhodoxanthingrana; nur erstere bilden nach Natriumoleateinwirkung doppelbrechende Myelinschleifen. Die Chromoplasten roter Selaginella-Blätter mit zahlreichen jener Grana sind schwächer anisotrop als die grünen Chloroplasten der gleichen Blätter (weitere Angaben über Wirkung von Reagenzien für Vitamin A und Provitamin). —r.

Hanak, J., und L. Schwarz, **Über aktive Zustände des Hefeplasmas I.** (Protoplasma **28**, 290, 1937.)

Die Versuche zur Charakterisierung des Einflusses von H. v. Euler's Faktor Z (die Gärung von Trockenhefe und Hefepreßsaft nicht, wohl aber von Co-Zymase u. a. Aktivatoren beeinflussende, außer in Hefezellen in vielen pflanzlichen und tierischen Geweben nachgewiesene Substanz) auf verschiedene Fermentwirkungen der Zelle sind meist negativ ausgefallen. Hingegen zeigt im Methylenblauversuch Glukose als Donator beträchtliche Aktivierung an dem durch den Komplex des Faktors Z (im Hefekochsaft wie im Harn) beeinflußten Hefeplasma. —r.

Badenhuizen jr., N. P., **Die Struktur des Stärkekorns.** (Protoplasma **28**, 293, 1937.)

Mit Befriedigung wird der Kolloidchemiker in diesem Sammelreferat sehen, wie viele der Ergebnisse und Deutungen auf dem Gebiete seine Forschungen berühren. Gegeben wird eine Übersicht hauptsächlich neuerer Arbeiten zur Entstehung des Stärkekorns, zu seiner Schichtung (Oberflächenkräfte, rhythmische Prozesse), zur Frage der Existenz einer Außenhaut und mannigfacher Eigenschaften (Verkleisterung, Wirkung von Enzymen und Säuren, Jodfarbe, Aufnahme von Farbstoffen), zur gewachsenen Struktur (radialer Bau, getrennte Teilchen, Blöckchen) und zu den Versuchen ihrer Sichtbarmachung. Beachtung finden weiter kolloidchemische Unterschiede verschiedener Stärkearten (bei der Kartoffel sogar die Varietäten verschieden!) und manchmal der Körner bei einer einzigen Art (hier zonenweise Schwankung der Verkleisterungstemperatur). Außer auf die verschiedenen Röntgenspektra ist schließlich auf den Vergleich mit Ergebnissen der weiter fortgeschrittenen Untersuchung der Zellulose hinzuweisen. —r.

Bungenberg de Jong, H. G., und G. G. P. Saubert, **Für Dämpfe organischer Nichtelektrolyte empfindliche Koazervate als Modelle der Geruchssinnreizung.** (Protoplasma **28**, 329, 1937.)

In den in ihrer Gleichgewichtsflüssigkeit suspendierten Koazerattropfen von hauptsächlich Oleaten wird bei Einwirkung der Dämpfe zahlreicher organischer Nichtleiter der mittlere Abstand der Oleatmoleküle vermindert oder erhöht („Schrumpfung" oder „Schwellung"); mit Entweichen des zugeführten

Stoffes gehen die Änderungen zurück. Neben schrumpfend bzw. schwellend wirkenden Stoffen (aromatische und Halogensubstitutionsprodukte der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bzw. Paraldehyd, Azeton, Äthylalkohol) gibt es andere, die in geringen Konzentrationen Schrumpfung, in höheren Schwellung und gelegentlich bei noch höheren wieder Schrumpfung hervorrufen (m-Butylalkohol und wohl noch andere). Die Kohlenwasserstoffe bewirken durch van der Waals'sche Kräfte als Kohäsionsvermittler für die Ketten der Oleatmoleküle Schrumpfung; dieser entgegen wirken hydrophile OH- und O-Gruppen im Molekül. Bei Auswertung der „geruchsphysiologischen Modellversuche" werden eine größere Zahl von Elementen zusammengestellt, „deren jedes für sich allein betrachtet zu interessanten Analogien mit der Geruchsphysiologie Veranlassung gibt", wenn sie auch nicht immer auf die passende Art koordiniert sind; daher muß man „das Zusammenwirken einer ganzen Reihe solcher Modelle mit jeweils anders abgestimmten Empfindlichkeiten zur Betrachtung wählen". —r.

Umrath, K., **Über den Erregungsvorgang und sonstige reizbedingte Veränderungen in der Oberepidermis der Zwiebelschuppen von Allium Cepa.** (Protoplasma **28**, 345, 1937.)

Bei elektrischer Reizung der mit Neutralrot bewirkten Vakuolenfärbung sind Aktionsströme bis 6 MA nachweisbar; H. Drawert's (Planta **26**, 391, 1937) Membranfärbung des Objekts (trotz alkalischen Mediums) tritt dagegen erst bei wesentlich stärkeren Reizen und in Begleitung einer positiven Potentialschwankung auf. Nach kurzer elektrischer Durchströmung hoher Spannung ergibt die nachfolgende Plasmolyse anfangs anodenwärts, später beiderseits gelegene negative Plasmolyseorte (Stellen erhöhter Viskosität); doch darf nur der Aktionsstrom als Begleiterscheinung des eigentlichen Erregungvorgangs gelten. —r.

Bungenberg de Jong, H. G., und G. G. P. Saubert, **Fortschritte zum Thema der Modelle der Protoplasmamembran.** (Protoplasma **28**, 352, 1937.)

Im Anschluß an die früher entwickelten Vorstellungen (s. Kolloid-Z. **74**, 114) zu einem oder mehreren übereinander gelagerten Doppelfilmen aus Phosphatidmolekülen werden Untersuchungen mitgeteilt, die die dort angenommenen Wechselwirkungen zwischen Sensibilisatormolekülen und Kohlenwasserstoffketten der Fettsäuren (verdichtende Wirkung von Cholesterin auf Oleatkoazervate) bestätigen, und durch stufenweise Umwandlungen neue, biologisch wohl noch wichtigere Doppelfilme abgeleitet. Während an dem früheren Modell des Plasmalemma lediglich ein Phosphatidzwitterion neben verdichtenden Substanzen (Cholesterin) teilnimmt, ist das neue durch Beteiligung von Phosphatidsäure- und Eiweißanionen erweitert worden; Phosphatidzwitterion und Phosphatidsäureanion sind durch van der Waals'sche Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten bzw. gegen das Cholesterin gebunden, das anorganische Kation, z. B. Ca, dagegen für das Kation des Milieus leicht auswechselbar (z. B. durch Na zur Permeabilitätsregulierung). —r.

Řeřábek, J., und D. E. Hykešová, **Wirkung der Radiumemanation auf das Leuchten des Protoplasmas.** (Protoplasma **28**, 360, 1937.)

Nicht alle Lebensäußerungen von Vibrio phosphorescens werden zugleich von der im Nährboden adsorbierten Ra-Em betroffen, beispielsweise das Leuchten durch weit geringere Dosen als das Wachstum. Vermutlich ist die Lichtabnahme eine Folge geschädigter Zellatmung und kaum merklicher Veränderung der Feinstruktur. Die große Empfindlichkeit der Objekte macht sie vielleicht geeignet zur Feststellung von Spuren von α- oder β-Strahlen emittierender Stoffe. —r.

Savelli, R., **Optische Beobachtungen an Plastiden.** (Protoplasma **28**, 365, 1937.)

Die Bildung doppeltbrechender Sphärolite aus Chromoplasten von Dracaena Draca mittels Einwirkung von Pyridin, Azeton oder Butylalkohol wird geschildert, das optische Verhalten der Chromoplasten und der Sphärolite beschrieben und mit Abweichungen in der Doppelbrechung der Chloroplasten von Spirogyra (s. Kolloid-Z. **66**, 112, 1934) verglichen. —r.

Salkind, S., **Der gegenwärtige Stand des mitogenetischen Problems.** (Protoplasma **28**, 435, 1937.)

Nicht allein wegen der aus dem Inst. f. exper. Medizin Leningrad gegebenen, den Kritikern bis in Einzelheiten folgenden Besprechung ihrer Einwände, sondern auch wegen der übersichtlichen Zusammenstellung neuester Fortschritte auf dem Gebiet ist dieser Bericht über 121 größtenteils neueste Arbeiten wichtig. Die im zweiten Teil behandelten positiven Befunde nach neuen physikalischen Methoden und hinsichtlich biologischer Wirkungen (Teilung, Flimmerbewegung, Permeabilitätssteigerung, Sekundärstrahlung usw.) und einiger physiologischer (Nervenerregung) und pathologischer Fragen (Karzinom, depressive Formen der Schizophrenie) zeigen die Verzweigtheit des Gebietes, die erklärt, daß oft noch keine erschöpfenden Lösungen vorliegen können; aber das Mißtrauen, „das in weiten Kreisen durch die Arbeiten mit negativem Resultat und die skeptischen Äußerungen mancher Autoritäten verursacht wurde", sei unberechtigt. —r.

Bungenberg de Jong, H. G., und G. G. P. Saubert, **Einfluß organischer Nichtelektrolyte auf Oleat- und Phosphatidkoazervate, I—II.** (Protoplasma **28**, 498 u. 543, 1937.)

Bei Untersuchung des Einflusses organischer Nichtleiter auf Oleatkoazervate kann nicht nur ihr Eintritt durch den Gasraum in die Koazervattropfen erfolgen (ebendort **28**, 329), sondern auch bei direktem Kontakt beider (Mitt. I) oder — wobei dann nicht morphologische Veränderungen der Tropfen, sondern quantitative Volumänderungen als Maß dienen — der Nichtelektrolyt in wässeriger Lösung zugesetzt werden (Mitt. II). Die untersuchten 23 aromatischen Kohlenwasserstoffe (I) wirken im allgemeinen „verdichtend" (vgl. Mitt. in Protoplasma **28**, 329), und zwar meist um so weniger, je mehr ihr Siedepunkt steigt; da andere konstitutionelle Einflüsse auf die verdichtende Wirkung fehlen, erklärt sich das Verhalten der höheren Homologen aus Abnahme der Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit im wässerigen Milieu. Bei dem angenommenen Wirkungsmechanismus durch van der Waals'sche Kräfte als Kohäsionsvermittler (siehe die vorgenannte Arbeit) ist der zunehmende Verdichtungseinfluß mit wachsender C-Atomzahl zu erwarten. — Die Mitt. II beschäftigt sich mit Alkoholen in den beiderlei Koazervaten. Die Wirkung der n- und i-Alkohole äußert sich je nach Länge der C-Kette in „Schwellung" oder „Verdichtung", die bezüglich auf OH-Gruppe und Kohlen-

wasserstoffkette und damit auf die Hydrophilie ersterer bzw. auf van der Waals'sche Kräfte zurückgeführt werden. Der Alkoholeinfluß hängt aber auch von dem Koazervat ab (Wirkungsumschlag in der homologen Reihe beim Phosphatid höher als beim Oleat). Während geringe Konzentrationen von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol Schwellung bewirken, tritt bei höherer Verdichtung und bei noch höheren wieder Schwellung ein; nahe dem Verdichtungsmaximum liegt die Positivierung des vorher negativen Koazervats. —r.

Lepeschkin, W. W., **Untersuchungen über thermo- und photochemische Erscheinungen beim Absterben der Zellen, III.** (Protoplasma **28**, 529, 1937.)

Die beim Abtöten von Preßhefe durch ein Sublimat-Oktylalkohol-Gemisch freigesetzte Wärmemenge stimmt fast ganz überein mit jener, die bei Einwirkung desselben Giftgemisches auf die durch Erhitzen (80°) abgetötete Hefe auftritt. Der Abfall der Todeswärme bei Trockenaufbewahrung in verschlossenem Raum (von ~ 0,64 auf 0,21 g.cal/g Trokkensubstanz) weist auf Vitaidverbrauch beim Hungern hin, die Zunahme der Wärme in der erwähnten Reaktion (von — 0,24 auf 0,54 g·cal/g) auf eine Vermehrung hydrolysierter Eiweiße (Vermutung der Hydrolyse des Eiweißanteils der Vitaide und des damit bewirkten Zerfalls derselben). Der Abbau der Vitaide, dem abnehmende Resistenz gegen Gifte parallel geht, setzt sich bei Luftabschluß fort; andere Versuche machen wahrscheinlich, daß bei der Vitaidsynthese Alkoholgärung zur Energiebelieferung nötig ist. —r.

Hartmair, V., **Über Vakuolenkontraktion in Pflanzenzellen.** (Protoplasma **28**, 582, 1937.)

Der oft bis auf die Hälfte herabgesetzte osmotische Wert vakuolenkontrahierter Allium-Zellen läßt vermuten, daß infolge bedeutender Permeabilitätszunahme ein Teil der Zellsaftstoffe durch Tonoplast und Plasmalemma hindurch die Zelle verlassen hat. Dagegen ist die Vakuolenkontraktion bei Elodea weder von einer Permeabilitätserhöhung noch von einer Senkung des osmotischen Wertes begleitet, so daß die Erscheinung hier wohl auf Wasserabgabe der Vakuole an das Zytoplasma beruht. —r.

Bank, O., und Z. Šerý, **Granulation diffus vitalgefärbter Kernkolloide durch Farbstoffe.** (Protoplasma **28**, 594, 1937.)

In Mischungen aus Gentiana- oder Methylviolett + 1 mol. KCl diffus vitalgefärbte Allium-Zellen (innere Zwiebelschalenepidermis) werden außer durch Rhodanide (siehe Kolloid-Z. **82**, 121, 1938) auch durch weiter angebotene Farbstoffe (Neutralrot, Prune pure, Eosin, nicht dagegen manche andere) zur Granulierung der Farbverteilung gebracht. —r.

Luyet, B. J., und M. C. Gibbs, **Über den Mechanismus des Gefrierens und Absterbens in schnell gekühlten epidermalen Pflanzenzellen.** (Biodynamica Nr. 25, 1937.)

Die beiden Phasen des Zellsaftes und des Eies trennen sich in winzige Tropfen und Kristalle, und letztere vereinigen sich im Laufe zweier Stunden zu größeren Körpern; das Cytoplasma koaguliert in anderer Weise als beim Erhitzen. Ist der Zellinhalt (Allium Cepa mit farbigen Vakuolen) anfangs einheitlich granulär, so entstehen weiterhin große rote Zellsafttropfen, die teilweise zu einem fädigen Maschenwerk um die Eiphase zusammenfließen oder sich im Innern oder außen anhäufen. Lebende Zellen gefrieren unter plötzlichem Aufleuchten, geschädigte zeigen die Erscheinung abgeschwächt, tote nicht mehr. —r.

Clark, G. L., **X-Strahlen-Analyse letzter Strukturen lebenden Materials.** (Biodynamica Nr. 26, 1937.)

Ein Überblick über 30 Arbeiten mit Beschreibung der meist gebrauchten Apparatur und der bis in letzte Zeit erhaltenen Maßangaben für native und merzerisierte Zellulose, Chitin und Abkömmlinge, Kautschuk sowie Seidenfibroin, Haar- und Federkeratin, Gelatine und Kollagen, Myosin und Substanz des lebenden Nerven, schließlich Albumin, Hämoglobin, Insulin und Pepsin und des von W. M. Stanley kristallisierten Tabakmosaikvirus. —r.

Lepeschkin, W. W., **Absterbewärme nach Entleerung der Vitaproteide in hungernder Hefe und nach ihrer Synthese in gutgenährter Hefe.** (Biodynamica Nr. 27, 1937.)

Die kalorimetrischen Bestimmungen ergeben in 32tägiger Kultur eine Abnahme der Absterbewärme von 0,64 auf 0,19 g-cal/g Trockengew.; in Nährlösung mit Pepton, Nährsalzen und viel Zucker wird eine Zunahme von 0,50 auf 0,77 g-cal., in Hungerkulturen mit nur wenig Zucker keine Zunahme gefunden. Die Abnahme des Wertes soll von einem Rückgang des Vitaidgehalts, die Zunahme von einer Vermehrung der Vitaide des Verf. herrühren. —r.

Shaw, E. H. jr., und L. J. Geppert, **Eine kinetische Untersuchung des Absterbens von Paramaecium caudatum unter Einfluß verschiedener toxischer Agentien.** (Biodynamica Nr. 28, 1937.)

Die Übereinstimmung der Befunde mit Ostwald's Toxizitätsgleichung $c^n t = k$ (c Konzentration des toxischen Agens, t Absterbezeit, n und k Konstanten) und der ähnlichen Gleichung von N. Ishizaka ermöglicht für die Wirkung von Phenol, m-Hydroxybenzoesäure, Kochsalz und Quecksilberchlorid die Annahme einer Koagulationstheorie des Absterbens. Dagegen folgen die Befunde der Vergiftungsversuche mit Saponin einer Gleichung aus zwei additiven Termen; die beginnende Koagulation geht hier wahrscheinlich mit lytischen Prozessen einher. —r.

Strugger, S., **Weitere Untersuchungen über die Vitalfärbung der Plastiden mit Rhodaminen.** (Flora **31**, 324, 1937.)

Die Chloroplasten- und Leukoplastenfärbung bei Symphoricarpus beruht auf der Farbstoffspeicherung in den Grana, die wegen der Lipoidlöslichkeit des Rhodamin B daher wohl gleichfalls lipoider Natur sind. —r.

Drawert, H., **Untersuchungen über die p_H-Abhängigkeit der Plastidenfärbung mit Säurefuchsin und Toluidinblau in fixierten pflanzlichen Zellen.** (Flora **31**, 341, 1937.)

Säurefuchsin und Lichtgrün färben im Bereich p_H 1,5 bis 4,5 (auf der sauren Seite des IEP.), Toluidinblau und andere basische Farbstoffe nur auf der alkalischen Seite vom IEP.; bei der Plastidenfärbung handelt es sich also um den Typus elektrostatischer Farbstoffspeicherung (Modellbeispiel: Gelafine). —r.

Ruge, U., **Untersuchungen über den Einfluß des Hetero-Auxins auf das Streckungswachstum des Hypokotyls von Helianthus annuus.** (Z. Bot. **31**, 1, 1937.)

Es können zwei einander folgende Phasen

im Streckungswachstum unterschieden werden, deren zweite (beginnendes Dickenwachstum der Zellwände) protoplasmatisch durch Verringerung von Permeabilität und Intrabilität für organische Stoffe, Abnahme des Haftvermögens der Protoplasten an den Wänden und Erhöhung der Viskosität gekennzeichnet ist. —r,

Brunner, Tr., **Über die optischen Eigenschaften phototroper Keimlinge.** (Planta **26**, 48, 1936.)

Die am Engelmann'schen Spektralphotometer für ganze und längsgespaltene Organe von Helianthus-, Avena-, Panicum- und Raphanus-Keimlingen bestimmten Werte der Reflexion und Transmission enger Spektralbezirke zwischen 700 und 450 mμ fallen im allgemeinen nach den kurzen Wellen hin ab, während die daraus errechnete Absorption entsprechend steigt; die Maxima und Minima der Kurven zeigen keine Beziehungen zu bestimmten λ-Werten (? Meßfehler). Auch finden sich keine eindeutigen Beziehungen zwischen dem Grad phototropischer Krümmung in kurzwelligem Licht und dem Verhältnis der Absorption beider Organhälften (aber bei Avena ist dieses Verhältnis abhängig von der Vorbehandlung des Objekts). —r.

Romanoff, A. L., und R. A. Sullivan, **Brechungsindex von Ovalbumin.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 117, 1937.)

Jede der 4 Eiweißschichten in Vogeleiern zeigt einen besonderen Brechungsindex. Der Index variiert nach der Jahreszeit der Eiablage, ist charakteristisch in jedem Fall für die Leghenne, ändert sich mit dem Alter im Fall von unbefruchteten Eiern. Während des Bebrütens befruchteter Eier verfließen die einzelnen Schichten rasch ineinander, der Index steigt — bleibt konstant — fällt plötzlich. Pr.

Ehrström, M. Ch., **Das Adsorptionsvermögen der Plasmaproteine.** (Acta med. scand. **91**, 191, 1937.)

Bei Nephrosen mit Albuminurie und bei Tumorkachexie ist die Adsorptionsfähigkeit für Kongorot herabgesetzt. Das beruht anscheinend nicht auf Hypoproteinämie, sondern auf der Ausbildung andersartiger Eiweißkörper. [Damit wird wohl auch die Vehikelfunktion im Sinne von Bennhold verändert sein. Ref.] R. E. Lg.

Monachan, B. R., und R. L. White, **Wirkung von Proteinen auf die elektrophoretische Beweglichkeit und Senkungsgeschwindigkeit von roten Blutkörperchen.** (J. gen. Physiol. **19**, 715, 1936.)

Der isoelektrische Punkt der Erythrozyten läßt sich nicht bestimmen. Er liegt tiefer als der irgendeines Plasma-Proteins.

Während normale Erythrozyten selbst aus konzentrierteren Lösungen kein Protein adsorbieren, tun dies geschädigte Erythrozyten aus verdünnten Lösungen.

Die aggregierende Wirkung gewisser Proteine ist darauf zurückzuführen, daß sie die hydratisierte Oberfläche der Erythrozyten dehydratisieren. Bei gewissen Erythrozyten, z. B. denjenigen des Rindes, bleiben diese Wirkungen aus. R. E. Lg.

Thimann, K. V., und B. M. Sweeney, **Die Wirkung von Auxinen auf die protoplasmatische Strömung.** (J. gen. Physiol. **21**, 123, 1937.)

Außer der Wirkung auf die Zellwand haben die Auxine noch mancherlei andere Wirkung (Förderung oder Hemmung der Wurzelbildung usw.), die nach Went nicht auf eine unmittelbare Wirkung auf die Zellwand zurückgeführt werden können. Die Erstwirkung scheint auf das Protoplasma gerichtet zu sein.

Und hier sind tatsächlich auffällige Wirkungen auf die Strömung innerhalb der Zellen feststellbar. Indol-3-Essigsäure vermehrt die Strömung in jenen Konzentrationen, die ein Zellwachstum der Epithelzelle von Avena coleoptile herbeiführen. Auch die Spitzen der Zellen, in denen gewöhnlich eine Strömung nicht zu beobachten ist, werden jetzt davon ergriffen. Anderseits wird durch jene größeren Konzentrationen, die das Zellwachstum hemmen, auch die Protoplasmaströmung vermindert.

Dieses scheint sich auch auf andere Auxine übertragen zu lassen. Jedoch gibt es manche andere Stoffe, welche wohl die Protoplasmaströmung, nicht aber das Zellwachstum beeinflussen.

[K. Hess hat gezeigt, daß die Verdickung der Zellulosewand im jungen Baumwollhaar in Zusammenhang steht mit Strömungen des Protoplasmas. Eine Vorstufe der Zellulose wird dadurch zur Wand geliefert. Ref.] R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Wassermann, G., **Einfluß von Verunreinigungen auf die Korngröße des Eisens.** (Arch. Eisenhüttenwes. **11**, 55, 1937.)

Statt des groben Korns, das man bei der Rekristallisation von Elektrolyteisen erhalten kann, entsteht ein gleichmäßiges feines Korn, wenn die Erhitzung in Gegenwart von H_2, N_2 oder anderen Gasen vorgenommen wird, die bei jener Temperatur in Eisen löslich sind. Vorhandensein von O_2, N_2 oder C in den Ausgangsstoffen des Karbonyl- und Armco-Eisens bedingen deren Feinkörnigkeit. Nach vorheriger Entfernung der Verunreinigungen wird das Korn bei der Rekristallisation gröber.

[Da Wassermann das grobe Korn des reinen Elektrolyteisens auf eine geringe Keimzahl bei der γ-α-Umwandlung zurückführt, könnte man daran denken, daß die Verunreinigungen die Keimzahl erhöhen. Aber wahrscheinlicher ist doch eine Wachstumshemmung. Ref.] R. E. Lg.

Kroll, W., **Verformbares Titan und Zirkon.** (Z. anorg. allg. Chem. **234**, 42, 1937.)

Die Herstellung der duktilen Form des Ti (das in der Natur so reichlich vorkommt wie Na) und des Cr macht deshalb Schwierigkeiten, weil diese Metalle bei höherer Temperatur mit O, N, H derart reagieren, daß sie sich selbst eine Luftleere schaffen.

Bei der Reduktion von $TiCl_4$ tritt auch das schwarze $TiCl_2$ auf, das als Additionsprodukt von $TiCl_4 + Ti$ betrachtet werden kann. Bei feiner Verteilung entzündet es sich an der Luft von selbst. Es greift alle feuerfesten Oxyde in der Wärme an. Bei der Einwirkung von Wasser entsteht kolloides Ti, das große Mengen O enthält und Sprödigkeit verursacht. $TiCl_3$ liefert an der Luft sich violett verfärbende Lösungen. Demnach sind die niederen Chlorierungsstufen Ursache für die Übertragung von O auf das fertige Ti. Das aus $TiCl_2$ entstandene O-haltige Kolloid läßt sich nicht vollständig mit Säure herauslösen. — Ähnlich sind die Verhältnisse bei Cr.

Auch nach besseren Verfahren hergestellte Metalle waren zwar warm verformbar, aber kalt zu brüchig. Desoxydationsmittel zur Beseitigung des O-Restes wurden noch nicht gefunden. R. E. Lg.

Mc Burner, J. W., und D. E. Parsons, **Aufsaugeprobe zur Bestimmung des Ausblühens bei Ziegeln.** (J. Res. Bur. Standards **19**, 106, 1937.)

Die Ziegel werden mit dem einen Ende hochkant in Wasser gestellt. Treibt das kapillar eindringende Wasser nach 5 Tagen eine beträchtliche ausblühende Salzmenge zum oberen Ende, so sind sie zu verwerfen. R. E. Lg.

Fash, R. H., **Erhöhung der Lebensdauer von Rasierklingen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 68, 1937.)

Die p_H von Rasierkrems, die ohne Pinsel aufgetragen werden, liegt zwischen 7,2 und 8,2; diejenige von Rasierkrems, die mit Pinsel aufgetragen werden, bei 9,2—9,4. Bei Gebrauch mit den letzteren zeigen Rasierklingen eine viel längere Lebensdauer, ohne schartig zu werden. Setzt man zur ersten Gruppe der Krems etwas K_2CrO_4 zu, so bleiben die Schneiden der Klingen wie neu. K_2CrO_4 verhütet auf diese Weise die chemische Korrosion. (Anm. d. Ref.: Ob die Passivierung des Stahls zugleich die Funktion der Gesichtshaut verbessert, ist eine andere Frage.) Das Eintauchen der Klinge in K_2CrO_4-Lösung bleibt wirkungslos. Pr.

Rogers, W. F., und W. A. Shellshear, **Stahlkorrosion durch Abwässer aus Ölbrunnen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 160, 1937.)

Einige Abwässer erweisen sich als korrodierend, andere nicht. In Abwesenheit von O_2, bei p_H 6,6—8,0, sind diese Abwässer harmlos, auch wenn sie gelöste Salze und H_2S enthalten. Sauerstoff befördert sofort die Korrosionswirkung. Ölgehalte von 30—100 Proz. in gleichmäßiger Mischung mit dem Wasser schützen vor Angriff. Ölgehalte von < 30 Proz. bleiben auf die Wirkung der jeweiligen Wässer ohne Einfluß. Pr.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Hubbell, D. S., **Ein neuer anorganischer Zement und Klebstoff.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 123, 1937.)

Zusatz von 10 Proz. feinsten metallischen Kupferstaubs zu Magnesiumoxychloridzementen hebt alle schlechten Eigenschaften derselben auf. Das Metall bindet sich mit dem Magnesiazement zu einer Art künstlichen Atakamits. Sie werden hart, wasserfest, geben Gleitschutz und kleben fest auf Beton. Die Abreißfestigkeit wird erhöht, Ausblühen wird verhindert. Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich [wenn man Kupfer hat. — Ref.]. Pr.

Gardner, H. A., **Anwendungen von Metallphthalaten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 640, 1937.)

Ergänzung der Arbeit in Ind. Engng. Chem. **28**, 1020 (1936); Ref. Kolloid-Z. **81**, 349 (1937). Titanphthalat ist dicht und weiß und geht bei der Trocknung in glasartige oder hornige Aggregate über, die ähnlich wie Silikagel oder hartes Harz aussehen. Man schlägt es deshalb am besten zugleich mit Titanoxyd nieder. Da es ultraviolettes Licht und kleine Feuchtigkeitsmengen aufnimmt, scheint dies ein Grund zu sein, daß die Dauerhaftigkeit von damit angefertigten Farbanstrichen eine besonders gute ist. Die bei der Trocknung sich bildenden kleinen Spalte zeigen eine spiralige Form ähnlich wie eine Nautilusmuschel. — Bleiphthalat ist bei der Trocknung nicht gelartig, hat aber den großen Vorzug, daß es nur sehr wenig Deckkraft hat, so daß das unterliegende Farbpigment in seiner Farbe voll durchscheint. Die obere Schicht ist außerordentlich haltbar. — Endlich soll begonnen werden, die Phthalate nicht nur für Anstrichfarben, sondern auch für andere industrielle Zwecke zu verwenden, indem man sie mit anderen Pigmenten zugleich abscheidet. Vorgesehen ist eine Anwendung in der Papier-, der keramischen und der Kautschukindustrie. Bei Kautschukmischungen scheint Bleiphthalat die Viskosität der Mischung während des Mahlvorganges herabzusetzen und die Vulkanisationsgeschwindigkeit zu erhöhen. — Quecksilber- und Bleiphthalat bilden einen Schutz gegen das Anwachsen tierischer Schädlinge auf Schiffsanstrichfarben. Pr.

g) Kautschukchemie.

Nielsen, A., **Kautschuk als chemischer Rohstoff.** (Chemiker-Ztg. **61**, 721, 1937.)

Durch H_2SO_4 lassen sich Kautschukisomere mit anderen Eigenschaften gewinnen. Anlagerungsverbindungen sind möglich mit O_2, NO_2, H_2, HCl usw., CNS. Mit freien Halogenen ergeben sich Austauschverbindungen. Alle diese Stoffe zeigen chemisch neue Eigenschaften und somit neue Anwendungsmöglichkeiten des Rohstoffs. Pr.

Williams, I., **Quellen und Lösen von Kautschuk in verschiedenen Lösungsmitteln.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 172, 1937.)

Beim Lösen von Kautschuk in Lösungsmitteln steigt die Viskosität an, unabhängig von der Viskosität des reinen Lösungsmittels, aber proportional dem Quellen des Kautschuks in dem betr. Lösungsmittel. Beim Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Kautschuksol und anschließendem Ersatz durch ein anderes Lösungsmittel ergibt sich eine neue charakteristische Viskosität. Es besteht also ein Gleichgewicht zwischen Kautschuk und Lösungsmittel. Der Viskositätsanstieg beruht vermutlich auf dem Quellen der Kautschukmizellen und dem Unbeweglichwerden des Lösungsmittels, nicht aber auf der Gegenwart starrer fadenförmiger Moleküle. Pr.

Greenup, H. W., und L. E. Olcott, **Scheidewände aus Latex für (Akkumulatoren-) Batterien.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 192, 1937.)

Beschreibung der Herstellungsweise. Der elektrische Widerstand der Scheidewände aus Latex ist geringer als derjenige von solchen aus Holz, besonders bei niedrigen Temperaturen. Die Klemmspannung der Batterien liegt bei Verwendung von Latex-Scheidewänden höher. Die Latex-Scheidewände haben eine höhere Lebensdauer als solche aus Holz. Pr.

Harman, M. W., **Vulkanisationscharakteristik von Abkömmlingen des Merkaptobenzothiazols.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 205, 1937.)

An 45 Abkömmlingen dieses Körpers werden genormte Vulkanisationstests durchgeführt. Mit und ohne Zusatz von Diphenylguanidin werden sie einer Kautschukmischung einverleibt; der Vulkanisationseffekt („curing value") und die Neigung zum Verbrennen („scorching") werden ermittelt. Der „curing value" ist bei etwa der Hälfte der Mischungen $\geqq$ demjenigen von Merkaptobenzothiazol allein. Ein

Drittel derselben zeigt praktisch keinen „scorch". Die Aktivierung wird befördert in Gegenwart der Gruppen CO—, —NH—, —NO_2, —OH, —S— oder Cl—. Liegen Gruppen vor wie —$CH_2 \cdot CO \cdot NH$— —$CH_2 \cdot CO \cdot O$—, $C_6H_5 \cdot CH_2$—, $C_{10}H_7 \cdot CH_2$— oder aliphatische C—H-Ketten, so sind die betr. Derivate keine Beschleuniger. Im übrigen sind die Lage der Gruppen im Molekül und die Kombination der Gruppen von Einfluß auf den Wert der betr. Verbindung. Pr.

Garvey jr., B. S., **Die Chemie der Weichkautschukvulkanisation. V. Behandlung verdünnter Kautschukzemente mit Chlorschwefel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 208, 1937.)

Erforschung des Einflusses von SCl auf die Zähigkeit verdünnter Kautschukzementlösungen. Der Effekt wird beeinflußt durch diffuses Tageslicht, Temperaturerhöhung und Rührung. Filme aus mit SCl behandelten Zementen sind sofort nach der Einwirkung des SCl unlöslich. Die Filmlöslichkeit nimmt nach längerem Stehen oder Rühren zu. Aus den Resultaten ergibt sich die Auffassung der Vulkanisation als beeinflußt durch geometrische Isomerisation. Pr.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Alexander, J., **Einige kolloidchemische Betrachtungen über Stärke.** (J. Soc. chem. Ind. **55**, 206, 1936.)

Stärke quillt bei Zimmertemperatur in 90proz. Ameisensäure, nach etwa 24 Stunden tritt völlige Lösung ein. Die entstehende schwach trübe Lösung zeigt Tyndallkegel und eine Art „optische Thixotropie"; sie wird nämlich beim Umschütteln klarer, beim anschließenden Stehen wieder trübe. Im Ultramikroskop sieht man nur wenige Ultramikronen in einem homogenen Gesichtsfeld. Bei Zugabe von Wasser erfolgt Koagulation, es entsteht ein sich absetzendes Koagulum unter einem trüben Sol. Verfolgt man die Koagulation durch Wasser unter dem Ultramikroskop, so beobachtet man das Auftreten von vielen freien und aggregierten Ultramikronen und von vielerlei gröberen Strukturen, die Fasern, Zellen, Stärkekörnern u. a. ähnlich sehen. Die Koagula ergeben beim Trocknen klar durchsichtige Filme, sie färben sich mit Jod rotbraun und enthalten keine reduzierenden Substanzen.

Verschiedene Stärkearten (Mais-, Kartoffel-, Tapioca-, Weizen- und Reisstärke) verhalten sich in bezug auf die beschriebenen Erscheinungen etwas verschieden (Klebrigkeit des Koagulums, Kohärenz der daraus erhaltenen Filme u. a.). Das Koagulum verändert seine Eigenschaften beim Auswaschen mit Wasser erheblich.

Es handelt sich bei dem Koagulum wohl um „Amylopektin" mit eingeschlossener Amylose. Bei den Fällungs- und Lösungsreaktionen von Stärken und Stärkeprodukten spielt die Frage der aus der Stärke stammenden Schutzkolloide eine große Rolle; der Verf. geht dieser Frage eingehend nach.

Schließlich weist der Verf. auf die einzelligen Organismen *Chilomonas paramecium* hin (vgl. S. O. Mast und D. M. Pace, Protoplasma **30**, 326, 1933), die aus organischen Abfällen große Mengen Stärke (und außerdem Fett) zu produzieren vermögen. Erbe.

Lunde, G., **Der Meerestang als Rohstoffquelle.** (Angew. Chem. **50**, 731, 1937.)

Für den Kolloidchemiker ist interessant, daß die hochviskosen Lösungen der Alginate als feines Textilappreturmittel Verwendung finden, Kalziumalginat für die Imprägnierung von Säcken. Ferner dienen Alginate zur Klärung von Zuckerlösungen, als Mittel zur Verhütung von Kesselstein, und die reinsten Produkte für die Herstellung von Speiseeis. Alginsäure wird als Zusatz in der Kautschukindustrie verwendet. Als Zusatz zu Seifen bietet sie den Vorteil, das Schäumen in hartem Wasser zu ermöglichen. Sie dient auch als Werkstoff für plastische Massen, künstliche Textilien und Filme. Alginatviskose läßt sich leicht spinnen. Alginsäure enthält die reaktive Karboxylgruppe, während man bei der Zellulose erst eine Reaktivgruppe einführen muß. Schwierig ist zunächst noch das Bleichen der Alginatviskose. — Fucoidin ist ein aus der Meeresalge *Laminaria* hergestellter Pflanzenschleim, der außerordentlich zähflüssig ist und Anwendung finden kann in der Nahrungsmittelindustrie, Pharmazie und Kosmetik. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Staudinger, H., **Über die Konstitution der Zellulose.** (Papierfabr. **35**, 233, 1937.)

Der vorliegende Aufsatz Staudinger's stellt im wesentlichen eine Zusammenfassung der Arbeiten Staudinger's und seiner Mitarbeiter über die Zellulose dar. Danach sind die Kolloidteilchen in verdünnten Zelluloselösungen fadenförmige Makromoleküle verschiedener Länge, das heißt verschiedenen Polymerisationsgrades. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad nativer Zellulosen ist 2000 (bei jungen Faserpflanzen dagegen nur etwa 1000), derjenige der Zellstoffe 500—1000 und derjenige der Kunstseiden 300 bis 500. Stärke dagegen besteht aus zwar langgestreckten, aber verzweigten, Glykogen aus kugelförmigen Makromolekülen. Durch solche Unterschiede im Aufbau und Polymerisationsgrad erklären sich nach Ansicht Staudinger's die verschiedenen physikalischen und kolloidchemischen Eigenschaften der nativen hochmolekularen Kohlehydrate und ihrer Verarbeitungsprodukte; das wird am Beispiel der Zellulose im einzelnen näher erläutert. Erbe.

Schwalbe, C. G., **Kolloidchemische und chemische Unterschiede zwischen Fichtenholz und Fichtenholzschliff.** (Papierfabr. **35**, 243, 1937.)

Durch den Schleifprozeß wird das Fichtenholz erheblich verändert; seine Hygroskopizität geht erheblich zurück und seine Empfindlichkeit gegen Erhitzung, Ozon und Sonnenlicht nimmt stark zu. Die rasche Vergilbung des Fichtenholzschliffs im Sonnenlicht scheint auf der Entziehung von schützenden Kohlehydraten während des Schleifprozesses zu beruhen, wenigstens kann man durch Tränken von Fichtenholzschliff (Zeitungspapier) mit Zuckerlösungen (Traubenzucker, Honig) größere Beständigkeit der Farbe im Sonnenlicht erzielen. Erbe.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Nevitt, H. G., und L. C. Krchma, **Einfluß der Temperatur auf die Konsistenz von Asphalten. Der Viskositätstemperaturkoeffizient als Index.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 119, 1937.)

Die empirische Bestimmung der Konsistenz ist unbefriedigend. Ein wirklicher Index ist derjenige

der Viskositätsabhängigkeit von der Temperatur, welcher an Hand der ASTM-Formel sich mathematisch ausdrücken läßt als:

$$S = 0{,}221 \frac{\mathrm{Log}\left(\frac{\mathrm{Log}\,(\mu_1 + 0{,}8)}{\mathrm{Log}\,(\mu_2 + 0{,}8)}\right)}{\mathrm{Log}\,\frac{T_2}{T_1}},$$

worin bedeuten: S = Index der Viskositätsabhängigkeit von der Temperatur, μ_1 = kinematische Viskosität bei Temperatur T_1, μ_2 = kinematische Viskosität bei Temperatur T_2.

Messungen ergeben den weiten Bereich, in dem diese Beziehungen stimmen, wenn die Viskositäten bei zwei Temperaturen ermittelt werden. Pr.

Mason, S., R. J. Loomis, S. D. Patterson, H. G. Nevitt und L. C. Krchma, **Die physikalischen Eigenschaften von Asphalt. Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 138, 1937.)

Daten zu der von Nevitt und Krchma gegebenen Formel. Pr.

Ku, P .S., **Direkte Bestimmung von Eleostearinsäure in Tungöl.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 103, 1937.)

Auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse der Fettsäuren des Tungöls wird die Abscheidung der Eleostearinsäure in 76proz. Alkohol bei 0° als ein Mittel gefunden, um quantitative Analysen durchzuführen. Die Toleranzen und Korrrekturfaktoren werden mitgeteilt. Reine und Handelsproben lassen sich nach diesem Verfahren prüfen, da der Eleostearinsäuregehalt mit den sonstigen wichtigen analytischen Größen Hand in Hand geht. Fälschungen von > 2 Proz. lassen sich auch auf diesem Wege entdecken. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Peters jr., F. N., und S. Musher, **Hafermehl als Antioxydans.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 146, 1937.)

Das Ranzigwerden von Fetten wird durch Hafermehlzusatz (1—10 Proz.) erheblich verzögert. Pr.

Lowen, L., L. Anderson und R. W. Harrison, **Kornmehle als Antioxydantien für Erzeugnisse der Fischerei. — Heilbuttlebertran und Lachsöl.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **29**, 151, 1937.)

Hafermehl verzögert die erste Peroxydbildung der Öle und verbessert die Haltbarkeit um so mehr, je weniger Luft Zutritt hat. Lachsöl wird besser geschützt als Heilbuttlebertran. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Evans, P., und A. Reid, **Dickspülung, ihre Herstellung und Prüfung.** (Transactions of the Mining and Geological Institute of India **32**, 1936.) Als Buch käuflich: Drilling Mud: Its Manufacture and Testing. (Calcutta). 263 Seiten. Preis geb. 19 s 6 d oder 5 Dollar.

Die modernste und wichtigste Tiefbohrmethode, die Vollbohrung nach dem Rotary-System, benutzt heute nicht mehr Wasser als Spülflüssigkeit, sondern allgemein Tonaufschlämmungen, die sogenannte Dickspülung („drilling mud" oder „mud-fluid"). Die Herstellung und Handhabung geeigneter Tonaufschlämmungen — Bentonite werden, besonders auch in Deutschland, hierzu viel verwendet — ist deshalb ein wichtiges industrielles Problem geworden, das auch in zunehmendem Maße wissenschaftlich bearbeitet wird. Hierzu liefert die Kolloidforschung in erster Linie das Rüstzeug (vgl. E. Sauer und R. Schneider, Kolloid-Z. **77**, 252, 1936).

Die vorliegende Arbeit (fast 300 Seiten!) ist im wesentlichen ein sehr gründliches Sammelreferat mit vielen Abbildungen und Kurven und einer guten Übersicht über die weite (meist angelsächsische) Literatur; sie enthält aber auch viele eigene experimentelle Beiträge der Verfasser. Die Herstellungs- und Wiederaufarbeitungsmethoden sind etwas kürzer behandelt, sehr eingehend dagegen die verschiedenen Prüfmethoden. Die wichtigsten zu prüfenden Eigenschaften der Dickspülung sind: 1. Spez. Gewicht. Es kann reguliert werden durch Änderung der relativen Wassermenge, durch Verwendung von Salzsole, durch Zusatz schwerer Mineralien usw. 2. Viskosität. Da es sich um plastisches Fließen handelt, sind zur Charakterisierung zwei Werte nötig, nämlich a) eine bestimmte Mindestkraft, unterhalb derer überhaupt keine Bewegung eintritt („yield value") und b) die „Beweglichkeit" („mobility"). Geeignete Apparate zur Messung werden beschrieben. Dem Kapitel der Viskosität sind allein etwa 110 Seiten gewidmet. 3. Thixotropie. Sie ist nach Ansicht der Verfasser von der Viskosität beim plastischen Fließen streng zu trennen, ihre Messung ist schwierig. 4. p_H. Es spielt wahrscheinlich eine wichtige, aber noch nicht ganz geklärte Rolle. 5. „plastering power" (Fähigkeit zum Überkleiden der durchbohrten Gesteinsschichten mit einer Hülle aus Ton). 6. Oberflächenspannung. 7. Salz- und Sandgehalt. 8. Stabilität. 9. Teilchengröße und Kolloidgehalt. Erbe.

Kapsenberg, G., **Apparatur zum selbsttätigen Auswaschen, Filtrieren und Extrahieren.** (Chem. Weekblad **34**, 403, 1937.)

Die Apparatur beruht auf dem Grundsatz der Mariotte'schen Flasche. Filter und Deckel tragen Ränder mit Planschliffen, die mit Fett gegeneinander gedichtet sind. Am Ablaufrohr des Filters ist ein Hahn, ebenso am Deckel. Läuft durch eine zweite Deckelöffnung Flüssigkeit bei offenem Hahn am Deckel zu, so steigt das Niveau im Filtertrichter. Schließt man den Deckelhahn alsdann, so kann nur gerade soviel Flüssigkeit oben zulaufen, als unten abtropft; das Niveau im Trichter bleibt völlig konstant. Zu einem einzigen Deckel passen verschiedene, mit gleichartigem Rand ausgestaltete Filter-Unterteile: Analysentrichter für Papierfilter, Glasfilternutsche, Vorstoß mit Glasfiltertiegel, Perkolator mit Filterplatte. Automatisches Filtrieren, Auswaschen, Extrahieren und Perkolieren werden so ermöglicht. Die Apparatur hat sich hervorragend bewährt zum Eluieren schlecht filtrierbarer Eiweißniederschläge. — Interessant ist der Hinweis, wie man das Dichtungsfett (Vaseline) beim Arbeiten mit Äther durch eine in Äther unlösliche Schmiere ersetzt, die aus konzentriertem Glyzerin und Dextrin zusammengekocht wird (35:20). — Die Apparatur ist unabhängig vom angelegten Druck, arbeitet also gleich zuverlässig bei gewöhnlichem Druck, Vakuum oder geringem Überdruck. Pr.

—Um—, **Pflanzliche Öle als Schaumverhütungsmittel.** (Chemiker-Ztg. **61**, 397, 1937.)

Besprechung einiger russischer Arbeiten insbesondere von N. Worobjew. Öle verhindern die Schaumbildung bei der Hefebelüftung. Rizinusöl und oxydiertes Leinöl wirken am besten schaumzerstörend. 0,1 proz. Zusätze sind wirksam. Die Oberflächenspannung der Nährlösung wird durch den Ölzusatz deutlich herabgesetzt. Pr.

p) Histologische Technik,
Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Schramek, W., und J. Helm, **Über einige mikroskopische Methoden zur Beschreibung des morphologischen und histologischen Aufbaues von Spinnstoffen.** (Mschr. Textil-Ind. **52**, 317, 1937.)

Mikrophotographien einzelner Wollfasern verschiedenen tierischen Ursprungs. Beschreibung der mikroskopischen Technik. Darstellung der plastischen Rekonstruktion von Fasern aus ihren mikroskopischen Querschnitten. Pr.

Bücherbesprechungen.

Einführung in die organisch-präparative pharmazeutische Chemie. Mit einem Anhang „Einführung in die chemische Arzneimittelsynthese". Von K. Winterfeld. VIII, 272 Seiten mit 65 Abbild. (Dresden und Leipzig 1937, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis RM 9.80; geb. RM 11.—.

Der Wert des Winterfeld'schen Buches ergibt sich deutlich aus einer Analyse seines Inhaltes.

Der erste Teil behandelt kurz aber doch erschöpfend die Laboratoriumstechnik des präparativen Arbeitens, wobei alle wesentlichen Operationen (Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkt, Kristallisieren, Lösen, Filtrieren, Destillieren, Sublimieren, Extrahieren, Erhitzen, Kühlen, Arbeiten im Vakuum und unter Druck), ferner die Handhabung des Handwerkzeuges sowie Verhaltungsmaßregeln bei Verletzungen und Unglücksfällen in klarer und durch beigefügte Skizzen recht anschaulicher Weise erläutert werden.

Der folgende Hauptteil beschäftigt sich auf 160 Seiten mit der Darstellung von 82 organischen Präparaten einschließlich 15 Naturstoffen. Die Auswahl der nach chemischen Prinzipien geordneten Arzneimittel ist geschickt getroffen; die Bereitungsvorschriften, zum Teil mit Abbildungen der zu verwendenden Apparaturen versehen, sind anschaulich und klar gehalten. In ihrer Auswahl ist ferner darauf Bedacht genommen, daß neben einfachen und leicht herzustellenden Präparaten für Fortgeschrittene auch schwierigere behandelt werden. Ein Vorteil des Buches ist weiterhin, daß die in Betracht kommenden Umsetzungsreaktionen in geschickter und genügend weit ausholender Weise theoretisch erläutert und den einzelnen Präparaten Angaben über ihre Eigenschaften, pharmakologische Wirksamkeit und medizinische Anwendung angeschlossen sind. Dadurch wird das Verständnis für das betreffende Arzneimittel geweckt und zum Studium der Lehrbücher und Originalliteratur angeregt. Gelegentlich historische Einflechtungen verleihen dem Buch eine gewisse Lebendigkeit.

Wünschenswert wäre es, wenn bei einer Neuauflage einige vorhandene Druckfehler (z. B. Strukturformel des Sulfoxylsalvarsans) und Unstimmigkeiten beseitigt würden. Sulfoxylsalvarsan z. B. enthält nicht, wie Seite 133 angegeben, die Melubrin-Komponente, sondern an Stelle des im Melubrin vorhandenen Formaldehydbisulfitrestes den Sulfoxylatrest, wie überigens in den entsprechenden Formelbildern (S. 118 und 133) richtig vermerkt ist. Im Gegensatz zum Melubrin hat man im Sulfoxylsalvarsan ja gerade den stark reduzierend wirkenden Sulfoxylatrest gewählt, um einer schnellen Oxydation dieses Salvarsan-Präparates entgegenzuwirken.

Für die Leser dieser Zeitschrift von besonderem Interesse ist, daß Verfasser, meines Wissens zum erstenmal in pharmazeutisch-präparativen Lehrbüchern, eine kurze Einführung in die kolloidchemische Arbeitsweise aufgenommen hat. Dieser Entschluß ist sehr zu begrüßen; denn in Anbetracht der Tatsache, daß sich Pharmazie und Medizin neuerdings kolloidchemische Erfahrungen in immer steigendem Maße zunutze machen, ist es Pflicht der Apotheker, sich mit der Herstellung von kolloiden Arzneimitteln, ihren Eigenschaften und ihrer pharmazeutischen Handhabung vertraut zu machen. Es muß immer wieder darauf hingewiesen werden, daß Herstellung, Aufbewahrung und Anwendung kolloider Lösungen besondere Vorsichtsmaßnahmen erfordern, deren Nichtbeachtung dem Kranken Schaden bringen, ja dessen Tod herbeiführen kann. Der entsprechende Abschnitt, klar und übersichtlich geschrieben, enthält trotz knappen Raumes das für den Apotheker Wesentliche und Wissenswerte.

Entsprechend dem im Vorwort geäußerten Wunsch des Verfassers rege ich an, bei einer Neuauflage die pharmazeutisch und therapeutisch so wichtige Erscheinung des „Alterns" der Kolloide schärfer herauszuarbeiten und die Zahl der Kolloidpräparate zu vergrößern, insbesondere auch solche aufzunehmen, die nach der Dispersionsmethode hergestellt werden. Nicht ganz einverstanden bin ich mit der Angabe (S. 191), daß „unter den Metallkolloiden die Silberkolloide die wichtigsten seien". Quecksilberverbindungen z. B. sind nicht minder wichtig, aber aus hier nicht näher zu erörternden Gründen bisher viel weniger eingehend untersucht.

Den Schluß des Buches bildet eine Einführung in die chemische Arzneimittelanalyse, die, den Erfordernissen des erweiterten Pharmaziestudiums Rechnung tragend, dem Studierenden die Grundgedanken der Arzneimittelanalyse vermitteln soll. Für diese recht mühsame Arbeit, die gut gelungen ist, gebührt dem Verfasser aufrichtiger Dank. Eventuelle Verbesserungsvorschläge können naturgemäß erst im Laufe der Zeit gemacht werden; sie gehören außerdem nicht hierher, sondern in eine persönliche Aussprache mit dem Verfasser.

Das vorliegende Werk, Laboratoriums- und Lehrbuch zugleich, wird im Unterricht sehr vorteilhaft benützt werden können. Auf Grund der großen Sorgfalt, die Verfasser auf eine stofflich und gedanklich saubere Bearbeitung verwandte, wird es sowohl dem Studierenden wie auch dem Lehrer ein wertvoller Ratgeber sein, dem man weiteste Verbreitung wünschen kann. R. Dietzel.

Ausführung quantitativer Analysen. Von H. und W. Biltz. 2. Auflage. XV, 411 Seiten mit 49 Abb. (Leipzig 1937, Verlag S. Hirzel.) Preis geb. RM 19.—.

Das vorliegende Werk ist in seiner 1. Auflage

von allen Seiten als hervorragende Neuerscheinung der analytischen Literatur gewürdigt worden. Seither hat es sich in der Praxis und an Unterrichtsstätten eingebürgert und überall als vortrefflicher, auf reicher praktischer Lehrerfahrung und gediegenster wissenschaftlicher Grundlage aufgebauter Ratgeber bestens bewährt. Seine Geltung als „das" moderne deutsche Lehrbuch der quantitativen Analyse wird es in seiner 2. Auflage bewahren und befestigen. Das Wesen des Buches ist unverändert geblieben. Einzelne Teile der ersten Fassung sind, weil entbehrlicher, ausgelassen worden; der so gewonnene Raum ist vielfachen Ergänzungen zugute gekommen, unter denen die Anwendung organischer Reagenzien in der anorganischen Analyse, das Wismutatverfahren zur Mn-Bestimmung, der Silikataufschluß durch Ätznatronschmelze neben vielem anderen als Beispiele genannt seien mögen. Auch in dieser erneuerten Gestalt wird das Werk wieder allseitig freudig und dankbar aufgenommen werden. H. Menzel-Dresden.

Motortreibmittel. Von Dr.-Ing. C. Walter. Band 41 der Technischen Fortschrittsberichte, herausgegeben von Prof. Dr. Rassow. VIII, und 108 Seiten mit 19 Abbildungen im Text. (Leipzig 1937, Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 6.—; geb. RM 7.—.

Es ist sehr zu begrüßen, daß in den Rassowschen Technischen Fortschrittsberichten eine zusammenfassende kurze Darstellung der Motortreibmittel erscheint. Ausgehend von den Betriebsbedingungen der Verbrennungskraftmaschine und ihren Beziehungen zum chemischen Aufbau des Kraftstoffes, schildert der Verfasser unter eingehender Verweisung auf die Literatur die Verfahren zur Gewinnung der Kraftstoffe, insbesondere durch Destillation, dann ihre Gewinnung aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie Spalten, Hydrieren und die Raffination. Den Abschluß bilden kurze Ausführungen über gasförmige Treibstoffe.

Da nicht nur Literaturzitate aneinandergereiht sind, sondern auch Verweisungen auf technologische Betrachtungen gegeben werden, kann das Buch als eine treffende Anregung und Anleitung zu eingehenderem Studium gewertet werden. Leider werden kolloidchemische Probleme, obgleich an verschiedenen Stellen hierzu Anlaß wäre, bei der Sichtung des Materials nicht herausgearbeitet.

Reitstötter-Berlin.

Verzeichnis von Schrifttum-Auskunftsstellen der Technik und verwandter Gebiete. Herausgegeben vom Deutschen Normenausschuß, Berlin. 64 Seiten. Din A 5. (Berlin 1937, Beuth-Verlag.) Preis RM 1.60.

Dieses kleine Heft, dessen Erscheinen sehr zu begrüßen ist, bringt ein Verzeichnis der Schrifttum-Auskunftsstellen von Verbänden, Instituten usw. in Deutschland, wobei es sich in erster Linie auf die gemeinnützig arbeitenden Auskunftsstellen beschränkte. Entsprechend der starken Verflechtung der Technik mit anderen Gebieten sind z. B. berücksichtigt: Chemie, Physik, Mathematik, Geologie, Land- und Forstwirtschaft, Volkswirtschaft, Betriebswissenschaft, Architektur, Siedlungswesen, Städtebau, Verkehrswesen, Handel, Industrie.

Die 250 Auskunftsstellen sind nach der bekannten Dezimalklassifikation sachlich geordnet. Zahlreiche Hinweise und ein Sachregister erleichtern die Benutzung des Heftes. Bei jedem Nachweis ist angegeben: Arbeitsgebiet, Umfang der Auskunfterteilung, Möglichkeit der Beschaffung des Schrifttums in irgendeiner Form von der Auskunftsstelle selbst oder durch deren Fundortnachweis an anderem Orte, Zeitschriften und Bibliographien mit laufend veröffentlichten Schrifttumsnachweisen.

Die Unterlagen sind durch eine kürzlich vom Normenausschuß veranstaltete Umfrage beschafft worden, so daß sie dem neuesten Stande entsprechen. Das Heft ist ein wertvolles Hilfsmittel für die wissenschaftliche und praktische Arbeit in der Technik und den mit ihr enger zusammenhängenden Gebieten. Es erspart dem Schrifttumsuchenden viele Umwege und führt ihn schneller an das gewünschte Ziel. Es wird auch mit dazu beitragen, Doppel-Veröffentlichungen und unwirtschaftliches Nebeneinanderarbeiten zu vermeiden.

Das Verzeichnis kann allen, die Schrifttum verschiedener Gebiete der technischen Wissenschaften und der Technik gebrauchen, nur empfohlen werden.

Pe.

Taschenbuch für die Farben- und Lackindustrie. 8. Auflage. Unter Mitarbeit von O. Merz-Hilden; Johannes Scheiber-Leipzig; Erich Stock-Tönisberg-Krefeld; Hans Wagner-Stuttgart; Fritz Zimmer-Stuttgart-Feuerbach, herausgegeben von Erich Stock. 556 Seiten mit 12 Abbildungen und einer Tabelle für die Öllackanalyse. (Stuttgart 1937, Wiss. Verlagsges. m. b. H.) Preis geb. RM 14.50.

Nachdem die 7. Auflage des bekannten Taschenbuches für die Farben- und Lackindustrie seit längerer Zeit vergriffen war, hat Erich Stock unter der Mitarbeit der oben genannten Fachleute die 8. Auflage von Grund auf neu bearbeitet und in knapper, doch weitgehend erschöpfender Form das Gesamtgebiet der Farben- und Lackindustrie nach dem neuesten Stand von Wissenschaft und Technik dargestellt. Der I. Teil: Körperfarben (H. Wagner) behandelt allgemeine Prüfmethoden, Eigenschaften und Untersuchung der Mineralfarben, Teerfarbstoffe und Mineralfarben. Im II. Teil: Lacke, Firnisse und Trockenstoffe werden eingehend fette Öle, Naturharze, Bitumina, Kautschuk und Chlorkautschuk (Stock), ferner die im Vordergrund des Interesses stehenden Kunstharze (Scheiber) sowie die wichtigsten Lösungsmittel und deren Prüfung (Merz) beschrieben. Hier ist eine Übersicht über die Handelsnamen der Lösungs- und Weichmachungsmittel beigegeben. Es folgt dann eine mit Typrezepten und Arbeitsvorschriften versehene Darstellung der Fabrikation von Spirituslacken, Zellulosederivatlacken (Zimmer), Trockenstoffen, Firnissen, Standölen, Öllacken, Dammar-, Asphalt- und Chlorkautschuklacken sowie von Öl- und Lackfarben. Die erforderlichen Apparate sind unter Hinweis auf die Spezialliteratur in einem kurzen Abschnitt behandelt.

Recht ausführlich und gründlich wird dann die Prüfung und Analyse von Lacken und Farben dargelegt, wobei die beigegebene Tabelle für die Öllackanalyse gute Dienste leistet.

Der III. Teil: Wässerige organische Farbbindemittel (H. Wagner) enthält auch wertvolle Angaben über die neuzeitlichen Anstrichemulsionen und die hierfür benutzten Emulgatoren und Netzmittel. Im abschließenden IV. Teil: Verschiedenes (E. Stock) finden sich Angaben über EL-Firnis sowie zahlreiche Übersichtstabellen. Einzelne Lieferbedingungen und Vorschriften, wie die der Deutschen Reichsbahn könnten hier bei einer Neuauflage Aufnahme finden.

Im übrigen findet der Chemiker, Fabrikant und technisch interessierte Kaufmann in diesem Taschenbuch wohl alle wissenswerten Angaben, auch über die modernen Austauschstoffe. Der Verlag hat der Neuauflage eine sehr gute Ausstattung gegeben und den sehr handlichen biegsamen Ganzleinenband gewählt. Das vorliegende Taschenbuch wird in den Laboratorien und Betrieben der Lack- und Farbenindustrie nicht fehlen dürfen. Scheifele.

Adreßbuch der Keram-Industrie in Deutschland, Danzig, Österreich, Belgien, Bulgarien, Dänemark, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Großbritannien und Irland, Italien, Jugoslavien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Tschechoslowakei, Türkei, Ungarn und U.d.S.S.R. (mit 1340 Fabrikmarken). Herausgeber: Verlag des Sprechsaal, Müller & Schmidt, Coburg. 20. Aufl. 1058 Seiten. (Coburg 1937, Verlag des Sprechsaal, Müller & Schmidt.) Preis geb. Inland RM 14.50, Ausland RM 15.50.

Aus dem 1883 erstmalig erschienenen Verzeichnis der „Porzellan-, Steingut-, Fayence-, Siderolith-, Majolika-Fabriken sowie des feinen Steinzeugs in Deutschland und Österreich-Ungarn" ist im Laufe der Zeit dieses umfangreiche „Adreßbuch der Keram-Industrie" geworden. Es erfaßt, in der Hauptsache auf Grund eigener Angaben der Firmen, die keramischen Industrien so ziemlich von ganz Europa, nur die spanischen Firmen konnten aus naheliegenden Gründen diesmal nicht berücksichtigt werden.

Einem alphabetischen Firmenverzeichnis folgt die Aufteilung dieser Firmen in sieben Abteilungen, und zwar nach den Erzeugnissen. Daran schließt sich das Vertreter-Verzeichnis und das der Töpferei-Berufsgenossenschaft, der keramischen Fachschulen, staatlichen Versuchsanstalten, Verbände und Vereinigungen und das Fabrikmarken-Register an.

Bei den zahlreichen engen Berührungspunkten zwischen der keramischen Industrie und der Kolloidchemie und Kolloidtechnik wird dieses neue Adreßbuch gerade auch von unseren Lesern begrüßt werden. Jänig.

Veröffentlichungen des wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung Agfa, Bd. 5. 309 Seiten und 8 Tafeln, 1 Faksimile und 153 Abbildungen. (Leipzig 1937, Verlag von S. Hirzel.) Preis Kart. RM 15.—.

Immer mehr dringt die Bedeutung des Kolloidchemischen für die Photographie durch. Kleinkamera und Schmalfilm erfordern ein an sich feines AgBr-Korn, das sich durch geeignete Entwicklerwahl bei der Umwandlung in Ag nicht vergrößert. Beide Arten des Vorgehens werden hier behandelt. Dabei wird auch auf einen Einfluß der Belichtungszeit hingewiesen. Sowohl Unter- wie Überbelichtung kann zur Vergröberung des Korns im fertigen Bild führen.

Das Eindiffundieren des Entwicklers in die belichtete Schicht wird an zwei Stellen behandelt. Das eine Mal ist es die fabelhafte Abstimmbarkeit des Diffusionswegs, durch welche ein neues Verfahren der Farbenphotographie (Agfacolor-Neu) ermöglicht wird. Das andere Mal wird dieses Vordringen an Mikroaufnahmen von Querschnitten durch die photographische Schicht verfolgt. E. Schloemann und E. Trabert zeigen damit die Abhängigkeit des Bildaufbaues von der Zusammensetzung verschiedener Papierentwickler.

Die in diesem Bande enthaltenen 32 wertvollen Abhandlungen werden eingeleitet durch eine Würdigung des jetzt 80jährigen Memme Andresen, der das System der Entwickler schuf und dabei auch das p-Phenylendiamin fand, das jetzt als Feinkorn-Entwickler wieder Bedeutung erlangt hat. R. E. Lg.

Fortschritte der Photographie. Von Prof. Dr. E. Stenger. 415 Seiten mit 78 Abbildungen. (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1938.) Preis geh. RM 33.—; geb. RM 35.—.

Als Band V der von M. Le Blanc herausgegebenen „Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie" ist auch hier das Bestreben, die Beziehungen zur physikalischen Chemie in den Vordergrund zu stellen. Aber das geschieht in solcher Form, daß auch der wissenschaftlich weniger vorgebildete Phototechniker das Buch mit großem Nutzen lesen wird. Dazu trägt auch die gründliche Heranziehung des Patent-Schrifttums bei.

W. Meidinger geht im „Latenten Bild" von der Photolyse der Alkali-Halogenide aus. Dann behandelt er die Silberkeim-, die Mizellar- und Oberflächenentladungs-Theorie. — Viele Aufklärungen über die „Emulsionstechnik" bringt H. Socher. Ergänzt werden diese durch die „Photographischen Papiere und ihre Bewertung" von W. Falta. Unter den sieben weiteren Abhandlungen befindet sich auch die „Behandlung photographischer Schichten" von H. Staude, die „Optischen Sensibilisatoren" von K. Meyer und die „Diazotyppapiere und -filme" von M. P. Schmidt.

Der Herausgeber hat sich ausgezeichnete Mitarbeiter ausgesucht. R. E. Lg.

Stiasny-Festschrift 1937. 432 Seiten mit 88 Abbildungen. (Darmstadt 1938, E. Roether.) Preis in festem Pappband geb. RM 15.—.

Die vorliegende, von K. H. Gustavson, Valdemarsvik, herausgegebene Festschrift, die dem verdienstvollen Forscher und Gerbereichemiker Professor Stiasny, Helsingfors, gelegentlich der Tagung des Internationalen Vereins der Lederindustriechemiker zu Kopenhagen anläßlich seines 65. Geburtstages überreicht wurde, stellt nicht nur ein Werk dar, in dem die Fachkollegen, Schüler und Freunde durch Beiträge ihre Dankbarkeit und Verehrung zum Ausdruck gebracht haben, sondern ist zugleich eine sehr wertvolle Sammlung wissenschaftlicher Arbeiten, in denen der Leser über die neueren wissenschaftlichen und technischen Probleme der Gerbereichemie unterrichtet wird. Nicht weniger als 39 namhafte Autoren berichten in Originalaufsätzen über die neuesten Ergebnisse ihres speziellen Arbeitsgebietes. Dabei handelt es sich nicht nur um Arbeiten, die für den Gerbereifachmann von Interesse sind, sondern auch um Mitteilungen, die demjenigen, der dem engeren Fachgebiet etwas ferner steht, insbesondere aber dem Kolloidchemiker, eine Fülle von Anregungen geben.

Es würde zu weit führen, an dieser Stelle auf die zahlreichen Arbeiten einzugehen und über ihre Ergebnisse näher zu berichten. Es seien daher nur einige allgemein interessierende Abhandlungen erwähnt.

E. Elöd und Th. Schachowskoy, Polyvinylalkohol als Modellsubstanz für gerbereitheoretische Betrachtungen. K. Freudenberg, Die neuere Entwicklung der Chemie des Katechins. W. Graßmann,

J. Janicki und F. Schneider, Über die Einwirkung von Trypsin auf Kollagen. K. H. Gustavson, Die Bildung von inneren Komplexsalzen bei der Fixierung von Chromsalzen durch Hautsubstanz. K. F. Jahr, Über den Verlauf komplizierter Hydrolysenvorgänge. V. Kubelka und G. Knödel, Beziehung zwischen der Quellhöhe und der Menge der aufgenommenen Flüssigkeit von Hautpulver in Säurelösungen. A. Küntzel, Über die Verleimung des Kollagens. D. Jordan Lloyd und G. Stockall, Die Schwellung von Proteinen. Der Einfluß der Retikularschicht auf die Schwellung von Kollagen in alkalischen Lösungen. F. O'Flaherty, Eine mikrobiologische Untersuchung von Kollagen und Elastin. Wo. Pauli, Über reinste Kolloide und den Zusammenhang zwischen elektrochemisch konstitutivem und kolloidem Verhalten. E. Pfeiffer und W. Christeleit, Über eine neue Klasse von Kupferkomplexsalzen der γ-Aminosäuren. C. Riess, Zur Theorie der Metaphosphorsäuregerbung. G. Vago, Die chemischen Vorgänge bei der reduktiven Keratolyse. K. Wolf und M. G. Malm, Über einige physikalisch-chemische Unterscheidungsreaktionen von Lab- und Säurekasein.

Dieser kurze Ausschnitt aus dem Inhalt der Festschrift läßt deutlich die Mannigfaltigkeit der behandelten wissenschaftlichen Fragen erkennen, so daß das Studium dieses Werkes nur jedem interessierten Fachkollegen empfohlen werden kann. Es sei noch erwähnt, daß der Verlag E. Roether für einen vorzüglichen Druck und eine mustergültige Ausstattung der Festschrift Sorge getragen hat.

W. Graßmann.

Patent-Teil.

Herausgegeben von Patentanwalt Dr. phil., Dr. techn., Dipl.-Ing. J. Reitstötter, Berlin-Steglitz.

Kolloide und kapillaraktive Stoffe als Hemmungsmittel der Korrosion, insbesondere der Säurekorrosion von Metallen.

Von Dr.-Ing. Willibald Machu (Wien).

(Eingegangen am 17. Dezember 1937.)

Taucht ein Metall in die wässerige Lösung eines Elektrolyten, z. B. in die Lösung einer Säure, so kann es mit dieser unter Freiwerden von Wasserstoff nach der Gleichung $M^{II}e + 2H^{\cdot} = Me^{\cdot\cdot} + H_2$ reagieren, wenn das Metall in der Lösung der Säure ein negativeres Potential besitzt, als es der Wasserstoff unter denselben Bedingungen an einer platinierten Platinelektrode aufweisen würde. Der Wasserstoff wird dann ebenso wie ein edleres Metall auf Grund des aus der Spannungsreihe der Metalle ersichtlichen Potentialunterschiedes in Freiheit gesetzt, wenn vorläufig noch Konzentrationserscheinungen und die Überspannung der Wasserstoffabscheidung vernachlässigt werden. Die Bedingung für die Korrosion eines Metalles unter Wasserstoffentwicklung ist somit $\varepsilon_H - \varepsilon_{Me} > 0$, wobei ε_H das Gleichgewichtspotential des Wasserstoffs bei einer Atmosphäre Druck und ε_{Me} das Metallpotential in der betreffenden Lösung darstellt. In einer 1,3 n HCl z. B., in welcher ε_H gleich 0 ist, ist somit am Eisen, das in dieser Lösung ein Potential von etwa —0,2 bis —0,3 Volt annimmt, eine Korrosion unter Wasserstoffentwicklung ohne weiteres möglich. Das Eisen geht dabei als positiv geladenes Ferroion unter Stromtransport in Lösung und bildet die Anode eines „Lokalelementes", während die Wasserstoffionen an den Lokalkathoden, die von den Korngrenzen, edleren Verunreinigungen, Schlackeneinschlüssen u. dgl. gebildet werden, entladen werden. Die entladenen H-Atome vereinigen sich dann größtenteils zu molekularem Wasserstoff, der dann in Gasform entweicht. Bei geringerer Wasserstoffionenkonzentration, wie z. B. in neutralen Lösungen, ist diese Wasserstoffentwicklung bei der Korrosion oft derartig klein, daß sie sich meist der Beobachtung gänzlich entzieht. In sauerstoffhaltigen neutralen Lösungen wird der Wasserstoff sofort durch den Sauerstoff zu Wasser oxydiert. Wie jedoch G. Schikorr (1) einwandfrei festgestellt hat, wird das Eisen in sauerstofffreiem Wasser unter deutlicher Wasserstoffentwicklung korrodiert.

Die Wasserstoffentwicklung am Eisen kann vollkommen unterbleiben, wenn die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung derart gering ist, daß das Potential des Wasserstoffs negativer wird als das des Metalls. Während das Potential der Wasserstoffelektrode in einer am Wasserstoffionen 1 n Lösung voraussetzungsgemäß gleich 0 ist, beträgt es in einer neutralen Lösung ($c_{H^{\cdot}} = 10^{-7}$) —0,406 Volt und in einer 1 n Hydroxylionenlösung ($c_{H^{\cdot}} = 10^{-14}$) bereits —0,81 Volt. In einer 1 n NaOH-Lösung z. B. ist daher eine Korrosion des Eisens unter Wasserstoffentwicklung nicht mehr möglich.

Eine andere Möglichkeit für die Verhinderung der Wasserstoffentwicklung bei der Korrosion eines Metalles besteht darin, daß die Überspannung der Wasserstoffabscheidung an dem im korrodierenden Metall eingebetteten edleren Material Werte erreicht, die nicht mehr vernachlässigt werden können. Dann braucht man zur Entwicklung des Wasserstoffs in Gasform an einer Elektrode ein edleres Potential, als es dem Gleichgewichtspotential ε_H entspricht, nämlich ein um die Überspannung vermehrtes Spannungsgefälle. Es muß also stets die Beziehung $\varepsilon_H - \varepsilon_{Me} - \varepsilon_{\ddot{u}} > 0$ erfüllt sein, um Wasserstoff in Gasform in Freiheit setzen zu können.

Am Eisen, unserem technisch wichtigsten Metall, liegen die Verhältnisse nun so, daß, wie ja bereits erwähnt, selbst in neutralen Lösungen eine Korrosion unter Wasserstoffentwicklung möglich ist. Ganz besonders lebhaft wird der Angriff auf das Eisen aber in Säuren höherer Konzentration, wie sie z. B. in der Technik der Metallverarbeitung beim Beizen sowie bei der Entfernung von Kesselstein aus Dampfkesseln, Rohren, Überhitzern sehr häufig zur Anwendung gelangen.

Das Eisen überzieht sich bekanntlich bereits bei gewöhnlicher Temperatur bei Berührung mit Luft augenblicklich mit einer monomolekularen unsichtbaren Oxydschicht. Bei der Herstellung von Eisen-

gegenständen durch Glühen, Schmieden, Walzen u. dgl. ist die Verarbeitungstemperatur und damit die Oxydierbarkeit des Eisens bereits derart groß, daß sich auf der Eisenoberfläche eine ziemlich dicke Oxydschicht, bestehend aus überwiegend FeO (etwa 60 bis 80 Proz.) neben Fe_3O_4 und Fe_2O_3, der Zunderschicht, ausbildet. Diese Zunderschicht ist für die weitere Verarbeitung des Eisens äußerst störend, so daß sie vor der Ausführung von fast allen Vollendungsarbeiten wie dem Emaillieren, dem Aufbringen von Metallüberzügen, vor dem Feinwalzen von Blechen, dem Kaltziehen von Drähten usw. von der Eisenoberfläche entfernt werden muß. Ein anderes, gleichfalls sehr wichtiges Anwendungsgebiet der Behandlung von Metallgegenständen mit starken Säuren ist die Entfernung des Kesselsteins oder anderen steinartigen Ansätzen aus Dampfkesseln. Rohren, Überhitzern, Lagerbehältern u. dgl.

Diese Reinigung der Eisenoberflächen geschieht seit alters her durch eine Behandlung mit starken Mineralsäuren, insbesondere der Schwefelsäure und Salzsäure. Während die letztere bei Raumtemperatur und in Konzentrationen von rund 2—15 Proz. angewendet wird, ist bei der Verwendung von Schwefelsäure, die in einer Stärke von 5—20 Proz. zur Anwendung gelangt, meist eine Temperatur von 40 bis 80° C erforderlich, um nicht eine allzu lange Beizdauer in Kauf nehmen zu müssen.

Besonders bei der Verwendung von Schwefelsäure tritt eine überaus starke Wasserstoffentwicklung auf, die nicht nur aus hygienischen Gründen sehr unerwünscht ist, da die feinen Wasserstoffbläschen Säureteilchen mit sich reißen, wodurch der Aufenthalt im Beizraum sehr ungesund wird, sondern auch mit einem sehr unangenehmen Säure- und Metallverlust verbunden ist. Ferner muß für den praktischen Gebrauch die Oberfläche von Eisen und Stahl glatt und glänzend bleiben, andernfalls sind die Gegenstände für die Galvanisation und den Gebrauch im Handel ungeeignet. Die Säure entfernt zwar zuerst den Rost und den Kesselstein, aber nach deren Entfernung rauht sie durch Anätzung des Metalls das darunter liegende Eisen auf. Praktisch ist es nicht möglich, den Kesselstein und den Rost zu entfernen, ohne daß auch das Metall angegriffen würde, da man ja nicht sieht, wann die Behandlung wieder unterbrochen werden muß. Ferner bedecken die zu entfernenden Verunreinigungen das Metall nur ungleichmäßig, so daß an einer Stelle bereits Überbeizung eintritt, während an anderen noch nicht entfernter Rost oder Kesselstein vorhanden ist. Auch das Nachrosten oder „Anlaufen" der gebeizten Gegenstände nach der Entfernung aus dem Beizbad und Spülung ist eine sehr lästige Nebenerscheinung des Beizens.

Bei einer theoretischen Beizung sollte somit der Säureverbrauch sich nur auf die Auflösung der Zunderschicht beschränken. Tatsächlich wird aber aus den eben angeführten Gründen auch das metallische Eisen stark angegriffen. Mit der Auflösung des metallischen Eisens ist aber ein großer Eisenverlust und unnötiger Säureverbrauch verbunden. Außerdem wird der am Metall in Freiheit gesetzte Wasserstoff vom Eisen teilweise unter Bildung einer Eisen-Wasserstofflegierung gelöst, was zur Entstehung der sogenannten „Beizsprödigkeit" Veranlassung gibt, die mit einer etwa 10—30proz. Verminderung der Reißfestigkeit des Eisens verbunden ist. Überbeizte Drähte können daher z. B. beim Ziehen leicht reißen. Auf dünnen Blechen können Beizblasen auftreten, während galvanisch auf überbeizten Metallen aufgebrachte Metallüberzüge leicht zum Abblättern neigen. Erfolgt die weitere Verarbeitung des Eisens bei höherer Temperatur wie z. B. beim Eintauchen in ein geschmolzenes Zinkbad, so wird durch die hohe Temperatur der Wasserstoff aus der Eisen-Wasserstofflegierung ausgetrieben und ansonsten unbedeutende Beizblasen stark aufgetrieben.

Alle diese durch den Angriff der Säure auf das reine Metall auftretenden sehr lästigen Nebenerscheinungen bei der Säurebehandlung hat man schon frühzeitig zu verhindern versucht. So wurde bereits vor etwa hundert Jahren vorgeschlagen (2), Arsen- oder Quecksilberverbindungen den Beizbädern zuzusetzen. Die Wirksamkeit dieser Zusätze bestand vornehmlich darin, daß auf der Eisenoberfläche Arsen oder Quecksilber abgeschieden wurde und wegen der bedeutend größeren Überspannung des Wasserstoffs an diesen Elementen die elektromotorische Kraft des Lokalelementes: Eisenoxyd—Säure—Arsen bzw. Quecksilber, nicht mehr hinreichend groß ist, um Wasserstoffionen an den As- bzw. Hg-Kathoden in derartigen Mengen entladen zu können, daß es zur Entwicklung von Wasserstoffblasen kommt.

Da aber die Arsenverbindungen durch den naszierenden Wasserstoff zu AsH_3 reduziert werden, der außerordentlich giftig ist, weiter es für viele Weiterverarbeitungen des Eisens nicht angenehm ist, „verquickte", d. h. verquecksilberte Eisenoberflächen zu haben, hat man bereits in der Mitte des vorigen Jahrhunderts auch organische unschädliche Stoffe wie Kleie, Leim, Gelatine und andere Substanzen den Beizbädern mit Erfolg zur Verhinderung der Wasserstoffentwicklung zugesetzt. Da mit der Verhinderung der Wasserstoffentwicklung auch der Eisenverlust und Säureverbrauch vermindert werden konnte, hat man diese Stoffe auch „Sparbeizen" genannt. Die Sparbeizen haben somit die an sich sehr merkwürdige Eigenschaft, die Auslösung des Rostes und des Zunders, die in reiner Säure schwerer löslich sind als das metallische Eisen, fast gar nicht zu verringern, während der Angriff der Säure auf das blanke Metall fast vollständig unterdrückt wird.

Bevor jedoch in die Besprechung der ungemein umfassenden Patentliteratur eingegangen wird, soll vorher noch kurz die Wirkungsweise der organischen Sparbeizstoffe erklärt werden. Die älteren Erklärungsversuche konnte ich durchgehends als unzutreffend nachweisen (3). Die eine größere Gruppe von Sparbeiztheorien, die eine Ausbildung einer ähnlich wie ein Farbanstrich sperrend wirkenden Schutzschicht annahm, kann einer experimentellen Überprüfung nicht standhalten, da ich nachweisen konnte, daß die an der Eisenoberfläche vorhandene Sparbeizschichte ungefähr zur Hälfte von Poren durchsetzt ist. Derartig poröse Schichten sind aber keine Sperrschichten, da ein verläßlicher Korrosionsschutz nach den Untersuchungen von W. J. Müller und mir (4) erst bei der sehr kleinen Porenfläche der Schutzschicht von 10^{-4} qcm, auf 1 qcm der Gesamtoberfläche bezogen, beginnt.

Die zweite größere Gruppe der Sparbeiztheorien, die die Verhinderung der Wasserstoffentwicklung ähnlich wie beim Arsen und Quecksilber auf eine Erhöhung der Überspannung zufolge der durch den Lokalstrom an den Lokalkathoden abgeschiedenen Sparbeizteilchen zurückgeführt hat, konnte ich ebenfalls als unrichtig nachweisen (3), und zwar aus folgenden Gründen:

1. Zu Beginn des Beizvorganges bildet die Zunderschicht die Kathode des Lokalelementes, daher können positiv geladene Sparbeizteilchen, wie sie von den meisten Hemmungsmitteln gebildet werden, nur am Zunder abgeschieden werden. Tatsächlich ist aber im Gegensatz zu dieser rein elektrochemischen Auffassung der Sparbeizwirkung eine Löslichkeitsverringerung des Zunders in der Säure bei Gegenwart von Sparbeizteilchen nur in ganz unwesentlichem Ausmaß vorhanden.

2. Wie ich durch Adsorptionsversuche von Gelatine an Eisenpulver nachgewiesen habe (3, 5), wird Gelatine sowohl bei p_H-Werten über oder unter dem isoelektrischen Punkt bei einem p_H von 4,7 von Eisen in ganz gleichen Mengenverhältnissen adsorbiert. Es ist daher irgend eine Bevorzugung der Abscheidung oder Adsorption an den Lokalanoden bzw. Lokalkathoden nicht vorhanden, da ja in saurer Lösung bei stärkerer Korrosion wegen der größeren Lokalstromstärke mehr Gelatine adsorbiert bzw. abgeschieden hätte werden müssen als in alkalischer.

3. Konnte ich zeigen, daß eine ganze Reihe von Sparbeizstoffen, wie z. B. Benzylsulfoxyd, Benzylsulfid, sulfurierter Steinkohlenteer, Türkischrotöl, Formaldehyd und die Merkaptane keine großen Kationen, sondern große Anionen bilden, die an der Lokalkathode überhaupt nicht abgeschieden werden können.

4. Die geringe Potentialänderung an der Kathode bei Gegenwart von Sparbeizstoffen, die nur wenige Hundertstel Volt beträgt, ist wahrscheinlich keine Überspannungserscheinung, sondern nach den Untersuchungen von W. J. Müller und E. Löw (4) über das Potential einer mit einer Deckschicht bedeckten Elektrode viel wahrscheinlicher eine Deckschichtenpolarisation.

Die Wirkungsweise der Sparbeizen hat man sich vielmehr nach meinen Untersuchungen (3, 5, 7) wie folgt vorzustellen:

Wie ich experimentell nachgewiesen habe (5, 7), wird das Sparbeizteilchen vom metallischen Eisen adsorbiert, und zwar in bedeutend größerem Ausmaß als vom Eisenoxyd. Die Freundlich'sche Reaktionsisotherme ist in beiden Fällen streng erfüllt. Zufolge dieser spezifischen Unterschiede im Adsorptionsvermögen wird sich insbesondere am metallischen Eisen eine Schutzschicht des Inhibitors ausbilden, während die Verringerung der Löslichkeit des Zunders zufolge seines geringeren Adsorptionsvermögens nur ganz unbedeutend sein wird, was tatsächlich an Hand von Versuchen von H. Bablik (8) bestätigt werden konnte. Es werden daher nur solche Stoffe als Hemmungsmittel der Korrosion wirksam sein können, die tatsächlich von dem korrodierenden Metall in beträchtlichem Ausmaß adsorbiert werden können.

Auf Grund der bekannten Beziehung von Gibbs über den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung σ und der Konzentration des Hemmungsmittels c, $n = \frac{-c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$, wobei n die von einem qcm, bzw. von einem Gramm des Adsorbens (Metall) aufgenommene Menge des Sparbeizmittels darstellt, wird eine Anreicherung des Hemmungsmittels in der Grenzschicht, d. h. eine Adsorption von allen solchen Stoffen zu erwarten sein, welche die Oberflächenspannung bei Erhöhung der Konzentration erniedrigen, also von den kapillaraktiven Stoffen. Tatsächlich sind die meisten Körper, die sich als Verhinderer der Korrosion als geeignet erwiesen haben, kapillaraktiv.

Eine experimentelle Bestätigung der Gibbs'schen Beziehung für Sparbeizstoffe mit festen Metallflächen als Grenzschicht ist bisher meines Wissens nach noch nicht erfolgt, da hier die üblichen Meßmethoden zur Ermittlung der Grenzflächenspannung fest—flüssig versagen. Es ist daher theoretisch vorläufig noch ungeklärt, weshalb Stoffe, welche die Oberflächenspannung flüssig—gasförmig sehr stark herabsetzen, wie z. B. die niedrigen aliphatischen Alkohole, nur schlechte Hemmungsmittel der Korrosion darstellen, während anderseits die Eiweißstoffe, welche in reinem Zustande bekanntlich nahezu kapillarinaktiv sind, allgemein sehr gute Hemmungsmittel darstellen.

Die Mengen, die für eine hinreichende Schutzwirkung von etwa 90 Proz. ausreichen (eine 100proz. Hemmungswirkung entspricht dem völligen Aufhören der Korrosion), sind bei den meisten guten Sparbeizen nur sehr gering, und zwar betragen sie etwa 0,03 bis 0,10 Proz. bei Verwendung von Schwefelsäure als Beizsäure. Wird Salzsäure als Beizmittel gebraucht, so sind die erforderlichen Zusätze meist doppelt so groß. Es genügen somit schon sehr geringe Schichtdicken, um eine Schutzwirkung herbeizuführen. Die Verminderung der Oberflächenspannung der Beizsäure bei einem Zusatz von Verzögerern beträgt meist nur einige Prozente, reicht aber aus, daß durch Adsorption die Sättigungskonzentration des Hemmungsmittels in der Grenzschicht: Metalloberfläche—Säure und damit die Schutzwirkung herbeigeführt werden kann. Vermutlich beträgt die Schichtdicke des Hemmungsmittels auf der Metalloberfläche nur eine oder mehrere Molekülschichten. Die Tatsache, daß es sich bei der Wirkung der Inhibitoren um kapillaraktive Erscheinungen und Adsorptionsvorgänge handelt, geht auch aus dem Zutreffen der Traube'schen Regel für die Hemmungswirkung hervor. Ebenso wie die Oberflächenspannung mit steigender Molekülgröße und Kettenlänge stärker erniedrigt wird, steigt im gleichen Sinne auch die Schutzwirkung.

Die Wirkungsweise der Schutzschicht des Sparbeizstoffes auf der Metalloberfläche besteht nicht in einer Sperrwirkung, da ich ja nachgewiesen habe, daß die Schicht etwa 50—60 Proz. Poren aufweist (5, 7). Die Verhinderung der Säurekorrosion bei Gegenwart von organischen Hemmungsmitteln kommt vielmehr dadurch zustande, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrolyten in den Poren der Deckschicht zufolge der Enge der intermizellaren Kapillarräume und der Zwischenräume zwischen den Molekülketten (Nadelkissenstruktur) äußerst erschwert wird und praktisch vollständig zum Stillstand kommt. Diese Annahme konnte ich ebenfalls durch Bestimmung des Ohm'schen Widerstandes der Deckschicht in situ bestätigen, da der elektrische Widerstand der passivierenden Schicht am Eisen in 1 n Schwefelsäure bei Gegenwart von ausreichenden Mengen eines Inhibitors um etwa das 50—100fache ansteigt (von 0,06 Ohm auf 3—8 Ohm), wobei aber die Schichtdicke nicht größer ist als höchstens etwa 10^{-5} cm. Wie ich festgestellt habe, besteht zwischen der Schichtwiderstandsgröße und der Hemmungswirkung ein ursächlicher Zusammenhang. Das charakteristische Merkmal für die Brauchbarkeit eines organischen Stoffes als Hemmungsmittel bei der Korrosion ist demnach seine Adsorbierbarkeit an der Metalloberfläche sowie die Ausbildung einer Schutzschicht hohen elektrischen Widerstandes, wodurch die Diffusion zwischen der Grenzschicht und der Säure außerhalb der Schutzschicht äußerst erschwert ist.

Diese Diffusionsgeschwindigkeitstheorie gestattet es auch zu erklären, weshalb die meisten Inhibitoren beim Beizen mit Schwefelsäure wirksamer sind als bei der Verwendung von Salzsäure, wobei in letzterem Falle meist die doppelte Menge des Beizzusatzes verwendet werden muß als beim Beizen in schwefelsaurer Lösung. Dieser Unterschied beruht darauf, daß die Chlorionen kleiner sind als die Sulfationen und daher leichter und rascher durch die Schutzschicht hindurchwandern und diffundieren können. Zur Erzielung der gleichen Hemmungswirkung bedarf es daher beim Beizen mit Salzsäure einer dichteren und dickeren Ausbildung der Schutzschicht als in Schwefelsäure, wozu aber eine höhere Inhibitorkonzentration erforderlich ist. Viele Inhibitoren sind für die Verwendung in Salzsäure überhaupt nicht geeignet. Dies ist auch einer der Gründe, weshalb man lieber mit Schwefelsäure als mit Salzsäure beizt, obwohl die Salzsäure bedeutend rascher arbeitet als die Schwefelsäure.

Hervorzuheben ist auch noch der Umstand, daß die Beizwirkung der Schwefelsäure durch den Zusatz von Hemmungsmitteln fast vollständig geregelt werden kann, während dies bei Salzsäure meist nicht so einfach ist. Durch genaue Bemessung der Menge der Sparbeize oder Einstellung einer bestimmten Temperatur ist man insbesondere beim Beizen mit Schwefelsäure leicht imstande, eine gewollte geringere oder größere Hemmungswirkung einzustellen, weshalb die Sparbeizen manchmal auch „Regulatoren" des Beizens genannt werden.

Auch die sogenannte „Induktionsperiode" der Sparbeizwirkung ist mit Hilfe der Diffusionsgeschwindigkeitstheorie ohne weiteres zu erklären. Zwischen den adsorbierten Molekülketten oder Mizellen ist der ursprüngliche Elektrolyt eingeschlossen, aus welchem die Nachlieferung der für die Korrosion erforderlichen Ionen noch ohne größere Schwierigkeiten möglich ist. Ist dieser Vorrat erschöpft, so müssen für die Nachlieferung schließlich die außerhalb der Schutzschicht gelegenen Teile der Lösung herangezogen werden, was aber zufolge der Erschwerung der Diffusionsmöglichkeit nur sehr unvollständig möglich ist.

Bemerken möchte ich noch, daß die Sparbeizen nicht nur in saurer, sondern auch in neutraler Lösung die Korrosion verringern. Auch in alkalischer Lösung tritt, sofern eine Veränderung des Moleküls der Sparbeize nicht zustande kommt, bei gewissen Metallen, wie z. B. Aluminium oder Zinn, eine wesentliche Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Alkalien in Gegenwart der Inhibitoren ein.

Die Patentliteratur über die Sparbeizen[1]).

Wie aus der Schichtwiderstands- und Diffusionsgeschwindigkeitstheorie (3, 5, 7) der Sparbeizen hervorgeht, beruht die Wirksamkeit dieser Stoffe auf rein physikalischen Vorgängen. Es ist daher die von manchen Seiten bereits versuchte Einteilung der Hemmungsmittel nach bestimmten chemischen Bindungen oder Radikalen, die allein für die Schutzwirkung der organischen Inhibitoren verantwortlich gemacht wurden, nicht gerechtfertigt. In der nachstehenden Zusammenstellung der Patentliteratur über die kolloiden und kapillaraktiven Verhinderer bzw. Verzögerer der Korrosion der Metalle wird daher die Besprechung der einzelnen Patentschriften so weit wie möglich an Hand der historischen Entwicklung erfolgen.

Bei dieser Zusammenstellung fällt vor allem auf, daß es eigentlich erst seit dem Kriege eine Patentliteratur über dieses interessante Gebiet gibt. Bis dahin wurde nur gelegentlich in Zeitschriften und Büchern darüber berichtet. Dabei ist unsere Kenntnis über die Wirkung gewisser Stoffe bei der Korrosion von Metallen durch Säuren bereits sehr alt. So erwähnen bereits im Jahre 1872 Marangoni und Stephanelli (9), daß es schon damals seit vielen Jahren bekannt gewesen sei, Kleie, Leim, Gelatine und andere organische Stoffe beim Beizen von Eisen mit Säuren zur Verhinderung der Wasserstoffentwicklung zu verwenden. Im Polytechnischen Zentralblatt **1875**, 172 ist die Verwendung eines Zusatzes von Phenolen beim Beizen in Schwefelsäure beschrieben worden. Japing erwähnt in seinem im Jahre 1886 im Hartleben-Verlage erschienenen Büchlein „Blech und Blechwaren" auf S. 121 die Verwendung von Maische, Zucker, Gummi und Pflanzenextrakten als Beizzusätze. Holz- oder Steinkohlenteer wurde als Mittel zur Verhinderung der Wasserentwicklung und der Auflösung von metallischem Eisen beim Beizen bereits im Jahre 1890 von H. Fischer in seinem Buche „Die Bearbeitung der Metalle" auf S. 371 als Zusatz zu den Beizbädern vorgeschlagen. Auch das „Sauerwasser", das bei der Behandlung von Sauerteig oder Rüböl mit Schwefelsäure entsteht, wird zu dem gleichen Verwendungszweck schon von Fischer (loc. cit.) erwähnt.

Die meines Wissens nach älteste Patentschrift über einen Zusatz organischer Stoffe zum Beizen von Metallen ist die britische Patentschrift Nr. 2327 A. D. 1871 von H. Balduin. Dieser schlug eine Reinigung von Blechen vor dem Verzinnen mit einer Mischung von 40 Teilen Perchlorsäure, 10 Teilen HNO_3, 10 Teilen Oxalsäure, 2 Teilen Karamel, einem Teil Öl und 38 Teilen destilliertes Wasser vor. Auch ein Zusatz von Phenol zur Beizsäure wird bereits ausdrücklich erwähnt. Die Wirkung dieser Stoffe ist aber nicht erkannt worden.

Nach längerer Pause ließen sich dann im Jahre 1900 Ch. E. Robinson und W. L. Sutherland in den USA. P. 640491 und 650095 den Zusatz von stärkehaltigen Stoffen zu einem schwefelsauren Beizbad schützen.

Ch. E. Laverty und A. F. Laverty nahmen dann im Jahre 1907 das USA. P. 856644, welches ein schwefelsaures Beizbad betrifft, das einen Kohlenwasserstoff wie Teer oder ein Öl enthält.

Den Gegenstand des USA. P. 1191291 der Grasselli Chemical Co. (L. C. Drefahl, 1916) bildet der Zusatz von etwa 6 Proz. Zelluloseabfällen zu Beizbädern, die auf dem Beizbad schwimmen und als Schaum die Ausbreitung des Wasserstoffs in den Beizraum verhindern sollen.

Nach dem USA. P. 1221735 von A. F. Hoffman und W. M. Parkon (1917) werden neutralisierte Sulfitlaugen eingedampft und das Konzentrat als Beizzusatz verwendet, während nach dem USA. P. 1524435 derselben Erfinder (1925) die Sulfitablauge noch im schwach sauren Zustande, so wie sie von den Kochern kommt, eingedampft und den Beizbädern zugesetzt wird. Wie heute jedoch bekannt ist, stellen sowohl Stärke als auch Sulfitablauge keine besonders wirksamen Hemmungsmittel dar. Sulfitablauge wird jetzt nicht mehr als Hemmungsmittel, sondern viel-

[1]) Die Patentliteratur ist bis zum November 1937 berücksichtigt.

mehr als Schaumerzeugungsmittel verwendet, das die stürmische Entwicklung von säurehaltigen Wasserstoffblasen im Beizraum verhindert.

Nach dem Weltkriege setzte namentlich in Amerika und auch in England ein reges Interesse für die Sparbeizen ein, was sich in einem ganz ungeheuren Anstieg der Patentliteratur auswirkte. Auf Deutschland griff diese Entwicklung, die heute keineswegs schon als abgeschlossen anzusehen ist, erst viel später und zögernder über. Die Führung auf dem Gebiete der Inhibitoren hat eindeutig Amerika übernommen, weshalb sich die vorliegende Patentliteraturzusammenstellung zum überwiegenden Teil auf amerikanische Patentschriften stützt.

Die deutsche Patentschrift 310261 der Badischen Anilin- uns Soda-Fabrik (1918) gibt als Hemmungsmittel eine wässerige Öl- oder Fettemulsion an.

Gemäß dem USA. P. 1331866 von L. J. Graue (1920) besteht das Beizbad aus Natriumbisulfat und Sumachblättern, wobei sicherlich die Gerbstoffe das Hemmungsmittel abgeben.

Sehr bekannt und auch heute noch sehr stark verbreitet ist die sogenannte Vogel'sche Sparbeize, nach ihrem Erfinder Dr. Otto Vogel benannt (DRP. 309264, 346530 und 350771; Brit. P. 158768, 188713; Schweiz. P. 90310; Öst. P. 91893, 91894; USA. P. 1433579, 1460395 [1921 bzw. 1922]). Die Sparbeize besteht aus Rohanthrazen, Phenol, Sulfitablauge, Rückständen der Naphthalingewinnung, Säureharzen, Abfallsäuren von der Reinigung von Kohlenwasserstoffen, Rückständen der Destillation organischer Verbindungen oder Stoffen, die den Chinolinkern enthalten. Die Vogel'sche Sparbeize war die erste auf dem Markt erscheinende deutsche Sparbeize.

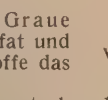
Gemäß dem Verfahren des Brit. P. 277308 von O. Vogel (1928) werden den eben angeführten Stoffen noch ein oder mehrere Kolloide wie Leim, Agar-Agar, Gelatine oder Melasse zugefügt, wodurch die Schutzwirkung noch erhöht und bei Gegenwart von Sulfitzelluloseablauge durch Schaumbildung auf der Badoberfläche das Herumspritzen von Säure verhindert wird. Der Vollständigkeit halber sei auch hier gleich das DRP. 558023 von O. Vogel (1932) angeführt, wonach die Sparbeize aus einem Gemisch von Kolloiden wie Sulfitablauge, Fischleim, Agar-Agar, Gummiarabikum o. dgl. und stickstoffhaltigen Verbindungen wie Chinolin, basenhaltigen Teerölen oder Chinolingelb besteht. Durch die Kombination dieser verschiedenen Beizzusätze soll insbesondere beim Beizen mit Salzsäure die Beizsprödigkeit leichter vermieden werden können. Die im Handel befindliche Vogel'sche Sparbeize enthält als wesentliches wirksames Beizmittel den Schwefelsäureextrakt von Rohanthrazen.

Wenn wir in der historischen Reihenfolge die Besprechung fortsetzen, so finden wir zunächst einen Vorschlag von G. A. Köberlin, Franz. P. 536964 (1922), wonach den sauren Beizbädern für Eisen oder seinen Legierungen organische Verbindungen mit dem Chinolinring zugesetzt werden sollen. Verbindungen, welche Chinolinkerne enthalten, sind in der Folgezeit in den verschiedenartigsten Formen in Vorschlag gebracht worden.

Der Zusatz von Aldehyden wie Formaldehyd in einer Menge von mindestens einem Volumprozent (USA. P. 1470225 von H. N. Holmes, 1923) übt eine gute Hemmungswirkung aus, wie bereits von verschiedenen Forschern festgestellt wurde.

In dem USA. P. 1439780 von G. L. Williams ist ein Mittel zur Entfernung von Rost beschrieben, das aus Kohlehydraten wie insbesondere Stärke oder Zucker, Alkohol, Glyzerin, Alkalimetallsalzen und mineralischen oder organischen Säuren besteht. Sehr ähnlich ist das Rostentfernungsmittel nach dem USA. P. 1473529 von G. J. V. Buhler (1923), das Glyzerin, Salzsäure und Alkohol enthält. Vom gleichen Erfinder stammt der Vorschlag (USA. P. 1533622 [1925]), bei Metallreinigungsmitteln Leinöl als korrosionsverhinderndes Mittel neben Salzsäure und Holzgeist zu verwenden.

Das USA. P. 1561053 der Commercial Solvents Corp. (B. K. Brown und E. G. Schmidt [1925]) betrifft die Reinigung von Eisen mit einem Gemisch von Phosphorsäure, Mesityloxyd, Azeton und Wasser.

Auf der Basis des Thioharnstoffs und seiner Derivate der allgemeinen Formel  (USA. P. 1608622 [1926]) der The Newport Co. (J. G. Schmidt und H. R. Lee, DRP. 449605; Brit. P. 259200, Schweiz. P. 125013; Franz. P. 625388) sind gleichfalls eine ganze Reihe der auch heute noch gebräuchlichsten Sparbeizstoffe aufgebaut. Die Derivate des Thioharnstoffs sind noch bis zu einer Säurekonzentration von 90 Proz. Schwefelsäure als Hemmungsstoffe wirksam. Die zuzusetzenden Mengen liegen weit unter 1 Proz. Als besonders geeignet werden in der Patentschrift Ditolyl- und Dixylylthioharnstoff angeführt.

Das Franz. P. 595672 (Schweiz. P. 130881 [1925]) der Gesellschaft für Chemische Industrie betrifft den Zusatz von einseitig azylierten Diaminen, wie z. B. von Mono- und diazylierten Aminen und der entsprechenden Ammoniumverbindungen sowie die entsprechenden Derivate der höheren Fettsäuren zu Metallbeizbädern.

Nach einem Vorschlage von F. W. Würker (Brit. P. 260456; Schweiz. P. 122603 [1926]) erhalten die Säuren beim Beizen einen geringen Zusatz von sauerstoffhaltigen, aber keine Säuregruppen enthaltenden Derivaten der Kohlenwasserstoffe, wie Aldehyde, Ketone, Alkohole oder deren Gemische.

J. H. Gravell, ein sehr bekannter Erfinder auf dem Gebiete der Inhibitoren, schlägt als Zusatzstoffe für die Mineralsäuren im USA. P. 1632833 (Brit. P. 278398; DRP. 553389 [1927]) die Destillationsprodukte vor, welche aus tierischen oder pflanzlichen Eiweißstoffen wie z. B. aus Haaren, Häuten, Fellen, Kasein, Ossein, Gelatine, Fleisch, Knorpel u. dgl. entstehen. Nach dem USA. P. 1721389 desselben Erfinders (1929) erzeugen diese Destillationsprodukte auf der Badoberfläche auch einen Schaum, der das Entweichen von Säurenebeln mit dem Wasserstoff verhindert.

Es hat sich auch herausgestellt (Öst. P. 108256 von E. A. Kolbe [1927]), daß die Reaktionsprodukte, welche durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure in der Kälte auf vegetabilische Öle oder Fette oder durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder von Ölen in der Hitze auf vegetabilische Öle oder tierische Öle und Fette, ferner auf Naturasphalt, Asphaltite, Montanwachs, Destillate von Erdölen und Steinkohlenteeren oder Braunkohlenteeren erhalten werden, gleichfalls eine lösungsverzögernde Wirkung auf das Eisen besitzen.

Erwähnung soll auch das Öst. P. 106982 der Pulverfabrik Skodawerke Wetzler A. G. finden (1927), nach welchem den reinigenden Minteralsäuren Karbide wie CaC_2 oder deren Zersetzungsprodukte wie C_2H_2 einverleibt werden.

Der Zusatz von Merkaptothiazolen wie z. B. von Merkaptobenzthiazolen bildet den Gegenstand des USA. P. 1671627 der Vanderbildt Co. (G. D. Chamberlain [1928]).

Nach dem USA. P. 1678775 von J. H. Gravell (1928) wird eine Arsenverbindung zusammen mit organischen Basen als Beizregulator vorgeschlagen. Vom gleichen Erfinder gemeinsam mit A. Douty ist die Verwendung von Zinnverbindungen und organischen Inhibitoren wie Leim, Gelatine, stickstoffhaltigen Ringverbindungen, Anthrazenrückständen, Teerabfällen usw. empfohlen worden (USA. P. 1678776 [1928]).

Das DRP. 466077 der Zoellner-Werke A. G. (1928) betrifft ein Entrostungsmittel, das aus einem Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfosäure und Formaldehyd sowie Schwefelsäure besteht. Nach dem Zusatzpatent 468598 der I. G. Farbenindustrie A. G. (1928) wird dem Kondensationsprodukt die Lösung einer Fettsäure wie Ölsäure in einem organischen Lacklösungsmittel wie Hexalin zugesetzt. Um das Eintrocknen der Masse an der zu behandelnden Fläche zu verzögern, werden nach dem weiteren Zusatzpatent 468599 (1928) außerdem noch $CaCl_2$, $MgCl_2$, Glyzerin, Glykokoll, Phenol und seine Homologen mitverwendet.

Im USA. P. 1695430 von J. D. Klinger (1928) ist ein Reinigungsbad für Stahl, bestehend aus 5 Teilen Alkohol, 4 Teilen Zitronensäure und 1 Teil Schwefelsäure geschützt. Außerdem können noch Azeton und Hydroxykarboxylsäuren vorhanden sein.

Nach dem Brit. P. 298390 der Goodyear Tire & Rubber Co. (1928) werden den Beizsäuren die Reaktionsprodukte von Formaldehyd mit H_2S oder Alkalimetallsulfiden der Formel HS—R—SH zugesetzt, wobei R eine Kohlenwasserstoffgruppe, CH_2, CH_2—S—CH_2, CH_2—S—CH_2—S—CH_2 bedeutet.

Im DRP. 471172 der I. G. Farbenindustrie A. G. ist das Beizen mit Hilfe einer Lösung der Sulfidierungsprodukte von Anthrazenrückständen, oder Rohanthrazen allein, eventuell gemeinsam mit anderen organischen oder Mineralsäuren und unter gleichzeitiger Anwesenheit von Ölen oder Fetten beschrieben. Dieselbe Firma schlägt im Franz. P. 652598 (1929) vor, den Beizbädern eine geringe Menge eines Thiosemikarbazides oder seiner Derivate wie Phenylthiosemikarbazid oder Hydrazinodithiodikarbonamid zuzusetzen. Im Franz. Zus.-P. 35968 (1930) sind dann organische Verbindungen vom Typus $CS\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$ beschrieben, wobei X eine Aminogruppe und Y eine Aminogruppe oder eine zyklische schwefelhaltige Verbindung darstellt. Als derartige Verbindungen sind Diparatolylthioharnstoff, Diphenylthiosemikarbazid und Dithiourazol genannt.

Im USA. P. 1713653 von J. H. Gravell (1929) ist ein Mittel zum Reinigen von Metallen geschützt, das aus Phosphorsäure, Alkohol und Alkaliarsenat besteht. Den Gegenstand des USA. P. 1719167 der Vanderbildt Co. (G. D. Chamberlain [1929]) bildet ein mineralsaures Beizbad, das ein Kondensationsprodukt von Stickstoffbasen mit Ketonen wie z. B. von NH_3, Hydroxylamin oder allgemein Verbindungen der Formel NH_2R und Azeton enthält. Nach einem weiteren Vorschlag derselben Firma im USA. P. 1719168 (1929) wird dem sauren Beizbade etwa 1 Proz. Hexamethylentetramin zugesetzt.

Die Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Aminen sind sehr gute Inhibitoren, die öfters in den verschiedenartigsten Kombinationen vorgeschlagen wurden. Erstmalig sind sie im USA. P. 1719649 der gleichen Firma (1929) geschützt. Als derartige Produkte können Aldol, Azetaldehyd, Butyraldehyd, Heptaldehyd, Furfural, Benzaldehyd, kondensiert mit Naphthylamin, bestimmten Guanidinen wie Diphenylguanidin oder disubstituierten Guanidinen, Anilin, Ortotoluidin, Diäthylamin u. dgl. verwendet werden. Dieselbe Firma empfiehlt im USA. P. 1719650 (1929), beim Beizen von Metallen den Säuren Amine, und zwar Dibenzylanilin, Dibenzylamin, 1,8-Naphthylendiamin, Triphenylguanidin, eventuell gemeinsam mit Thiokarbanilin, zuzusetzen.

Im Russ. P. 8741 von D. W. Stepanow (1929) sind ölige Produkte der Holzverkohlung, gemischt mit Natriumsalzen der Sulfosäuren von Anthrazenölen als Hemmungsmittel beschrieben, während von S. M. Tschumanew in dem Russ. P. 11588 (1929) und 24209 (1931) für den gleichen Verwendungszweck die Eisensalze der bei der Sulfonierung von Anthrazenöl erhaltenen Sulfosäuren vorgeschlagen werden, die vor der Sulfonierung mit Chromsäure oxydiert wurden.

Gemäß dem Verfahren des Öst. P. 114841 (DRP. 497942 des Werkes Rothau und der Eisenwerke A. G. sowie von F. Eisenkolb [1929]) sollen dem Beizbad ganz geringe Mengen von Eiweißabbauprodukten, zweckmäßig solchen von Gelatine beigefügt werden.

Das Schweiz. P. 135756 der Gesellschaft für Chemische Industrie (1929) betrifft die Verwendung einer sauren Beizflüssigkeit, welche Salze von einseitig azylierten Diaminen wie das Chlorhydrat des Oleyldiäthyläthylendiamins, eventuell gemeinsam mit Sulfitzellstoffablauge, enthält. Nach einem weiteren Vorschlage der gleichen Erfinderin (Schweiz. P. 136662; Brit. P. 313135 [1930]) sind auch die Salze von Basen der Di- und Triarylmethanreihe als Beizzusätze geeignet.

Gemäß dem Verfahren des Brit. P. 287911 (Öst. P. 123833; USA. P. 1757959 [1929]) von W. H. Gravell wird den wasserstoffentwickelnden sauren Beizbädern ein schaumbildendes Mittel wie Zelluloseablauge und ein schaumschützender Stoff wie Formaldehyd oder Thioamid oder Thiokarbamid zugesetzt. In dieser Form bildet die in festem Zustand gelieferte Mischung einen wesentlichen Bestandteil der bekannten Sparbeizen Ferrocleanol und Rhodine, schäumend.

Das Wesen des Verfahrens nach dem Brit. P. 293701 (DRP. 571781; Öst. P. 123823; Schweiz. P. 140437; USA. P. 1757829 [1929])) von V. Berkleff besteht darin, dem Beizbade Hemmungsmittel zuzusetzen, die durch Erhitzen von Kohlenteeröl mit mindestens der gleichen Menge konzentrierter Schwefelsäure bis zur völligen Wasserlöslichkeit erhalten wurden. Eine Verbesserung dieses Verfahrens bilden die Maßnahmen des Brit. P. 348596 des gleichen Erfinders (1931), nach welchem nur die Sulfurierungsprodukte von Teerölbasen mit einem höheren Siedepunkt als 240° C und einem spezifischen Gewicht von 1,10—1,14, gegebenenfalls gemeinsam mit schaumbildenden Stoffen, dem Beizbad zugesetzt werden. Es sollen nämlich nur die flüssigen Verbindungen der Anthrazenfraktion die wirksamen Stoffe in größerer Konzentra-

tion enthalten. Nach einem weiteren Vorschlag desselben Erfinders im Öst. P. 123832 (1931) wird an Stelle eines normalen Destillates ein (sulfuriertes) Steinkohlenteeröl verwendet, welches durch Abkühlen auf Temperaturen unterhalb 10° C von den schwerer sulfurierbaren Anteilen befreit wurde.

Das Brit. P. 308407 der Imperial Chemical Industries Ltd. (1929) betrifft die Verwendung von sulfonierten oder sulfonierten und alkylierten Mineralölfraktionen, sulfoniertem Formaldehyd-Naphthalin, Aldehyd-Phenolkondensationsprodukten, Alkylnaphthalinsulfonsäuren, polynuklearen alkylierten aromatischen Sulfonsäuren oder von Produkten, die durch mäßige Oxydation von Ligninsulfonsäuren oder durch Einwirkung von heißen Alkalien oder heißen wässerigen Ammoniaklösungen unter Druck auf Ligninsulfonsäuren entstehen, als Beizbadzusätze. Diese Stoffe können sowohl als freie Säuren als auch als lösliche Salze zur Verwendung gelangen. Gemäß einem weiteren Vorschlag der gleichen Firma (Brit. P. 309314; DRP. 548887 [1929]) werden beim Beizen von Metallen als Verzögerer des Säureangriffs Thiazolderivate der allgemeinen Formel $\begin{matrix}—C—S\\ \\ —C—S\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup CX$ verwendet, wobei X ein Atom oder ein Radikal wie z. B. —H, $—CH_3$, $—C_6H_5$, —SH, —NHR, $—RNH_2$ oder das Primulin und seine Derivate sein kann. Als besonders geeignet werden Dehydro-p- bzw. o-Toluidin oder das Einwirkungsprodukt von Schwefel auf o-Toluidin empfohlen.

Im USA. P. 1723923 der Carbide & Carbon Chemicals Co. (J. G. Davidson, 1929) sind Inhibitoren für saure Beizbäder, bestehend aus einem Hydroxylamin wie Triäthanolamin und Diäthanolamin, beschrieben.

Organische und anorganische Phosphorschwefelverbindungen wie das Reaktionsprodukt von Ammoniumhydroxyd mit Phosphorpentasulfid oder organischen ringförmigen Phosphorschwefelverbindungen sind als Beizzusätze im USA. P. 1729097 von P. C. Reilly (I. H. Derby, 1929) geschützt.

Zur Gruppe der schwefelhaltigen Hemmungsmittel gehört auch das im USA. P. 1734560 der American Cyanamid Co. (L. J. Christmann, 1929) vorgeschlagene Diobenzamid, ebenso wie das von der gleichen Firma im USA. P. 1734561 (1929) empfohlene Kondensationsprodukt von o-Toluidin und SCl_2.

Den Gegenstand des USA. P. 1734949 der The Rubber Service Laboratories Co. (J. C. Vignos, 1929) bildet der Korrosionsschutz von metallischen Oberflächen durch Verwendung von unsymmetrisch substituierten Thioharnstoffen wie z. B. Phenyl-p-Toluylthioharnstoff. Auf die gleiche Firma geht der Vorschlag der Verwendung von Reaktionsprodukten eines Aldehyds mit Ammoniak und Thioharnstoff, wie z. B. von Azetaldehyd und Thiokarbanilid, zurück (USA. P. 1734950 [1929]). Es können sowohl aliphatische wie auch aromatische Aldehyde umgesetzt werden.

Nach dem USA. P. 1736118 der American Chemical Paint Co. (J. H. Gravell, 1929) werden Mischungen von Thioharnstoff und Gelatine zur auswählenden Regulierung von Metallbeizbädern verwendet.

Das USA. P. 1736282 der The Twitchell Process Co. (Ch. Fischer und L. A. Stegemeyer, 1929) beinhaltet den Vorschlag, die bei der Aufarbeitung von Mineralölen mit starker Schwefelsäure, Oleum oder Schwefeltrioxyd anfallenden Produkte als Hemmungsmittel zu verwenden.

Gemäß dem Verfahren des USA. P. 1736934 der R. T. Vanderbilt Co. (P. I. Murrill, 1929) wird bei der Herstellung von Beizbädern Merkaptobenzthiazol in Form eines Alkalisalzes mitverwendet.

Die Verwendung von Auszügen von Chinarinden, die Alkaloide wie z. B. Chinoidin enthalten, ist im USA. P. 1742986 der The Rasselli Chemical Co. (H. P. Corson, 1930), geschützt. Inhibitoren, bestehend aus Chinolinderivaten wie z. B. Phenylchinolin, Methylchinolin, Rohchinaldin, 6-Methylchinolin, 2,4-Dimethylchinolin, Methylacridin, Phenylacridin; 3,6-Dimethyl-2,7-Diäthyldiaminoacridinhydrochlorid; 3,6-Diaminoacridin; 3,6-Dimethyl-2,7-Diaminoacridinäthylchlorid; Phenyldinaphtacridin; α-β-Dinaphthylacridin; Fluorennaphthacridin; β-β-Dinaphthacridin; α-α-Dinaphtacridin; Diphenanthracridin; Dichinolyl, Dichinolylmethan, Dimethyldichinolyl u. a. sind im USA. P. 1746676 von R. H. Rhodes (1930) beschrieben. Chinolinverbindungen einfacher Konstitution sind jedoch im Gegensatz zu vielen anderen Sparbeizen nur verhältnismäßig schwach wirkende Hemmungsmittel. Mit steigender Molekülgröße wird jedoch die Schutzwirkung verbessert. Vom gleichen Erfinder stammt der Vorschlag, Acridinderivate wie z. B. die eben angeführten Verbindungen als Beizregulatoren zu verwenden (USA. P. 1746677 [1930]). Die Schutzwirkung der Acridine ist größer als jene der Chinolinderivate, da z. B. ein Zusatz von 1,5 Proz. von 6-Methylchinolin zu 7,5proz. Schwefelsäure eine Hemmungswirkung bei 60° C von 93,2 Proz. ergibt, während unter den gleichen Bedingungen nur 0,3 Proz. Phenylacridin eine 97,5proz. Hemmungswirkung ergeben. Eine weitere Ausgestaltung stellt dann der Gegenstand des USA. P. 1746678 desselben Erfinders dar (1930), wonach solche Acridinderivate als Sparbeizzusätze verwendet werden, die an den Acridinkern noch wenigstens ein Stickstoffatom gebunden enthalten. Als besonders geeignet werden das 2,7-Diamonoacridin und 3,6-Dimethyl-2,7-Diaminoacridinäthylchlorid bezeichnet. Weitere stickstoffhaltige Beizregulatoren mit steigendem Molekulargewicht und guter Hemmungswirkung sind die in den USA. P. 1746679 und 1746680 von F. H. Rhodes (1930) geschützten Dinaphthacridine bzw. Dichinolyl und seine Derivate.

Verbindungen vom Pyridin- und Chinolintypus bilden ferner den Gegenstand des USA. P. 1748494 der R. P. Vanderbilt Co. (P. I. Murill, 1930), und zwar Körper der allgemeinen Formel $\begin{matrix}RN—C_nH_{2n}—NR,\\ \quad\;|\qquad\quad|\\ \quad X\qquad\quad X\end{matrix}$ wobei X ein Säureradikal und RN eine stickstoffhaltige heterozyklische Base darstellen. Als wichtigster Vertreter dieser Verbindungen sind Alkylendipyridinium- und Alkylendichinolinverbindungen genannt.

Sulfurierte Merkaptane wie Merkaptoarylthiazolverbindungen werden gemäß dem Vorschlag der The Rubber Service Laboratories Co. (USA. P. 1750651 J. C. Vignos, 1930) beim Reinigen von Metallen mit Säuren in Mengen von 0,05 bis 0,1 Proz. der Säure zugesetzt, während nach dem USA. P. 1755812 der American Cyanamid Co. (L. J. Christmann, 1930) Tetramethyldiaminodiphenyldisulfid und gemäß dem USA. P. 1756311 der The B. F. Goodrich Co. (W. L. Semon, 1930) ein Arylaminoderivat von Benzo-

thiazol wie z. B. Anilinbenzothiazol als Inhibitor verwendet wird.

Gemäß einem Vorschlag der The Rubber Service Co. (USA. P. 1756317, J. C. Vignos, 1930) sollen die Reaktionsprodukte von Aldehyden mit arylsubstituierten Dithiokarbonsäuren, wie z. B. von Crotonaldehyd und Natriumphenyldithiokarbamat oder von Furfural und Natriumphenyldithiokarbamat als Hemmungsmittel dienen.

Organische selen- oder tellurhaltige, thioharnstoffähnliche Inhibitoren stellen die Verbindungen des USA. P. 1759634 von K. B. Thews und J. S. Carlitz (1930) von der Zusammensetzung $CX(HN_2)_2$ dar, wobei X Se oder Te bedeutet, während nach einem weiteren Vorschlage der gleichen Erfinder (USA. P. 1759635 [1930]) organische Verbindungen der allgemeinen Formel $NH{:}C(XH) \cdot NH_2$ mit S, Se oder Te an Stelle von X als Beizregulatoren verwendet werden sollen.

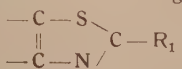
Nach dem Verfahren des USA. P. 1759840 (Brit. P. 334418; DRP. 522922 [1930]) der The Barrett Co. (P. J. Cole und C. Banta) werden dem Beizbad aromatische Nitrile der Formel RCN wie z.B. α-Naphthonitril zugesetzt. Es genügen bereits Mengen von 0,02 Vol-Proz. für eine hinreichende Schutzwirkung.

Als Mittel zur Verhinderung der Korrosion in sauren Lösungen dienen nach dem USA. P. 1766902 von M. M. Harrison (1930) arylsubstituierte 1,2-Diaminoäthane.

Die Canadian Industries Ltd. (E. Chapman und A. Hill, Kan. P. 319459 [1930]) verwendet als Beizzusätze Thiazolderivate wie z. B. Dihydrothioparatoluidin oder das Reaktionsprodukt von Schwefel mit o-Toluidin.

Im Russ. P. 18587 (1930) von M. P. Bochonow sind die p-Nitrobenzylbasen als Korrosionsverhinderer beschrieben. Nach dem Russ. P. 18865 (1930) von K. W. Rassmann dienen mit rauchender Schwefelsäure behandelte Öle und Fette als Hemmungsmittel beim Beizen von Metallen.

Schwefelhaltige Verbindungen stellen auch die Inhibitoren nach dem USA. P. 1771702 der American Cyanamid Co. (G. Barsky, 1930), und zwar sulfurierte Aldehyd-Anilinverbindungen sowie nach dem USA. P. 1773024 der Imperial Chemical Industries Ltd. (E. Chapman und A. Hill, 1930) dar, welches Thiazolderivate der allgemeinen Formel

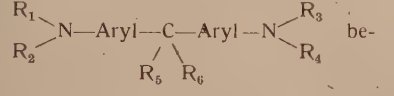


wie z. B. Dehydrothiotoluidin beschreibt.

Inhibitoren auf der Basis des Acroleins bilden den Gegenstand des USA. P. 1773247 (Brit. P. 346162 [1930]), der Grasseli Chemical Co. (I. Williams), und zwar α-äthyl-β-propylacrolein in Mischung mit Sulfitzelluloseablauge.

Gemäß dem USA. P. 1773953 (Brit. P. 370871 [1930]) derselben Firma (H. P. Cordon und R. E. Lawrence) werden Mineralöle mit ungefähr 10 Proz. Schwefelgehalt, wie z. B. natürliches oder synthetisches Ichthyol als Sparbeizen verwendet.

Im USA. P. 1778634 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (M. Hartmann und W. Klarer; 1930) sind Sparbeizen der allgemeinen Formel



beschrieben, wobei R_1—R_4 Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl oder Aryl, R_5 Wasserstoff oder Alkyl und R_6 Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl bedeuten.

Die Firma The Rubber Service Laboratories Co. (J. C. Vignos, 1930) schlägt im USA. P. 1779787 sulforiertes Kreosotöl als Inhibitor vor, während nach dem USA. P. 1780595 (Brit. P. 370870 [1930]) der Grasselli Chemical Co. (R. E. Lawrence) für den gleichen Verwendungszweck Senföle dienen sollen. Im USA. P. 1779961 der American Cyanamid Co. (L. J. Christmann, 1930) sind als Schutzmittel beim Beizen Kondensationsprodukte von Aldehyden, Ammoniak und Monophenylthioharnstoff geschützt.

Gemäß dem Verfahren des USA. P. 1780594 (Brit. P. 357387 [1930]) der Grasselli Chemical Co. (R. E. Lawrence) werden Thioglykolsäuren und ihre Derivate, welche das Radikal—COOH—CH_2—S— enthalten, als Schutzmittel bei der Säurebehandlung von Metallgegenständen verwendet.

Das Hemmungsmittel nach dem USA. P. 1785513 (Brit. P. 346992 [1930]) der E. I. Du Pont und Nemours & Co. (W. S. Calcott und I. E. Lee) besteht aus Merkaptanen vom Typus —C—C—SH wie z. B. Thiophenyl, Benzylmerkaptan, Isopropylmerkaptan, aminosubstituierten Merkaptanen u. dgl.

Hemmungsmittel, bestehend aus aromatischen Aminosäuren wie hydrolysierten tierischen Eiweißstoffen bilden den Gegenstand des USA. P. 1789805 der Passivations Products Co. (F. D. Burke [1931]).

Gemäß einem Vorschlage des Vereins für Gemische und Metallurgische Produktion in Aussig (Brit. P. 312996 [1930]) wird als Inhibitor das Sulfurierungsprodukt von Rohkarbazol verwendet.

Nach dem USA. P. 1792958 der National Tube Co. (E. C. Wright, 1931) dienen sulfurierte Steinkohlenteerdestillate mit den Siedegrenzen zwischen 270—350° als Hemmungsmittel. Diese Verbindungen und in gleicher Weise jene nach dem USA. P. 1793146 der Standard Oil Co. (V. Voorhees, 1931), nämlich die in verdünnter Schwefelsäure löslichen Anteile von gekrackten Petroleumdestillaten, haben große Ähnlichkeit mit der Vogel'schen Sparbeize.

Von der American Chemical Paint Co. (USA. P. 1796839, J. H. Gravell und A. Dauty, 1931) ist als Mittel zur auswählenden Kontrolle von Metallbeizbädern Ammoniumthiozyanat gemeinsam mit Schaumbildnern wie Sulfitzelluloseablauge, Saponin, Reismehl und dergleichen vorgeschlagen.

Erwähnt sei hier auch gleich das USA. P. 1997402 der E. I. Du Pont und Nemours & Co. (W. S. Calcott und H. W. Walker; 1931), nach welchem dem Wasser und Alkohol zur Verhinderung von Korrosionen an Eisen und Kupfer ein lösliches Salz des Phenylglyzins und eine organische Stickstoffverbindung wie o-Toluidin, zugesetzt werden.

Gemäß dem Verfahren des Franz. P. 713220 der S. A. des Acières et Forges de Firminy (1931) soll beim Beizen von nichtrostenden Stählen mit Salzsäure der Angriff auf das Metall teils durch anorganische Stoffe wie $CuCl_2$, $HgCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$ oder organische Stoffe wie Tri-thioformaldehyd, Curcumaextrakt, Methylenblau, Chinon o. dgl. verhindert werden.

Im Russ. P. 23715 von S. M. Tschumanew (1931) sind Beizzusätze, welche aus Ketosäuren bestehen, die aus Anthrazensulfosäuren durch Behand-

lung mit ozonisierter Luft dargestellt wurden, beschrieben.

Das USA. P. 1805052 (DRP. 551498) der The Goodyar Tire & Rubber Co. (L. B. Sebrell, 1931) betrifft einen Inhibitor, der aus Reaktionsprodukten eines Aldehyds mit H_2S oder einem löslichen anorganischen Sulfid entsteht, wie z. B. Thio-di-methylenmerkaptan, Dimethylentrisulfid u. dgl. Zur gleichen Gruppe von Verbindungen gehören jene Sparbeizen, die im USA. P. 1807711 der E. F. Houghton & Co. (J. G. Schmidt, 1931) geschützt sind und die von den Reaktionsprodukten von Diorthotolylthioharnstoff mit Formaldehyd gebildet werden.

Ein Schwefelsäurederivat des Reaktionsproduktes eines Aldehydamins mit SO_3 bildet das Hemmungsmittel nach dem USA. P. 1808184 der Rubber Service Laboratories Co. (D. H. Tompkins, 1931), während die von der gleichen Erfinderin im USA. P. 1808185 und 1808186, 1808187 und 1808188 vorgeschlagenen Verbindungen das Salzsäure- bzw. Phosphorsäure-, Chromsäurederivat oder das Derivat von organischen Säuren mit einer Aldehydaminverbindung darstellen.

Das Brit. P. 342601 (USA. P. 1809621 [1931]) der Imperial Chemical Industries Ltd. betrifft den Zusatz von Thiuramsulfiden, insbesondere von Tetramethylthiuramsulfid, eventuell gemeinsam mit anderen Inhibitoren und schaumerzeugenden Stoffen, zu Beizbädern.

J. H. Gravell (Brit. P. 344404; Öst. P. 128319; DRP. 609019; USA. P. 1852648 und 1921668 [1931]) setzt dem Beizbad Stoffe mit gebundenem Schwefel im Zustande feinster Verteilung zu, die vulkanisationsbeschleunigende Wirkung haben und in Wasser unlöslich sind. Außerdem werden noch Schutzkolloide wie Zellstoffablauge oder Flotationsmittel beigefügt, um das Absetzen und die Zusammenballung der feinverteilten Stoffe zu verhindern. Als derartiger Stoff wird hauptsächlich Diortholylthioharnstoff, auch Merkaptothiazol oder Alkylthiuramsulfid, verwendet. Diese Patente bilden die Grundlage der im Handel sehr gebräuchlichen und sehr wirksamen Sparbeizen Rodine und Ferrocleanol, deren Schutzwirkung nach meinen Untersuchungen eine sehr gute ist (7). Im USA. P. 1932015 (1933) desselben Erfinders ist dann die Verwendung dieser Beizzusätze in Form von Briketts beschrieben, wobei zur leichteren Verteilung des Inhibitors in der Beizsäure auch noch gasbildende Stoffe wie Na_2CO_3 enthalten sind. Dieses Verfahren ist besonders noch von jenem Gesichtspunkt aus interessant, da hier der Inhibitor nicht wie bei den übrigen Hemmungsmitteln kolloid oder molekulardispers gelöst ist, sondern im kristallinen, praktisch unlöslichen, feinst verteiltem Zustand zur Anwendung gelangt. Meiner Meinung nach wirkt jedoch auch hier das nur wenn auch geringfügig lösliche, so dennoch im gelösten Zustande vorhandene Hemmungsmittel.

Nach dem Brit. P. 344419 der E. I. Du Pont und Nemours & Co. (1931) werden als Inhibitoren die Kondensationsprodukte aus Aldehyden (Azetaldehyd), Aminen (Anilin) und CS_2 empfohlen.

Das Brit. P. 370380 der Imperial Chemical Industrial Ltd. (1932) betrifft die Verwendung von Inhibitoren, welche aus 4-Thiazolen wie z. B. Rhodamin, Pseudothiohydantoin oder 2-Phenyliminо-3-Phenyl-4-Thiazolon in fein verteiltem Zustande bestehen.

Der Zusatz der sulfurierten Reaktionsprodukte von aliphatischen Aldehyden mit aromatischen Aminen, wie z. B. von 3 Molen Azetaldehyd mit 2 Molen Anilin ist im USA. P. 1808200 der Rubber Service Laboratories Co. (Th. W. Bartram und D. H. Tompkins, 1931) beschrieben.

Sehr ähnlich sind die Hemmungsmittel nach dem USA. P. 1816860 derselben Firma (G. L. Magoun und D. H. Tompkins, 1931; Brit. P. 379373), welche aus den sulfurierten Reaktionsprodukten von Thioharnstoff oder substituiertem Thioharnstoff und einem Aldehydammoniak dargestellt werden.

Dem USA. P. 1817500 der Rubber Service Laboratories Co. (W. C. Vignos, 1931) sind Beizverzögerer auf Grundlage von aromatischen Disulfidverbindungen wie z. B. Benzyldisulfid zu entnehmen.

Zur Gruppe der schwefelhaltigen Inhibitoren gehören ferner die im USA. P. 1830566 der B. F. Goodrich Co. (W. L. Semon, 1931) beschriebenen alkylsubstituierten Pseudothioharnstoffe, wie z. B. das 2-Phenylimino-3-phenyltetrahydrothiazol, weiter die arylsubstituierten organischen Thiosulfate nach dem USA. P. 1832781 der E. F. Houghton & Co. (J. M. Leaper, 1931), als deren wichtigsten Vertreter das Natriumäthyl- und Natriumbenzylthiosulfat genannt sind.

Gemäß dem Verfahren des USA. P. 1836050 der Naugatuck Chemical Co. (W. P. ter Horst, 1931) werden Inhibitoren verwendet, die aus dem Reaktionsprodukt eines aliphatischen Aldehyds wie z. B. Heptaldehyd und Ammoniak entstehen. Zur gleichen Gruppe von Kondensationsprodukten gehört das im USA. P. 1843653 der Rubber Service Laboratories Co. (J. C. Vignos, 1932) vorgeschlagene Reaktionsprodukt von Ammoniak mit einem Thioaldehyd, wie z. B. Trithiofurfur-, Trithiocroton- und Trithiobenzaldehyd.

Das USA. P. 1836445 der Imperial Chemical Industries Ltd. (E. Chapman, 1931) betrifft ein Beizverfahren, bei welchem die alkylierten Sulfonsäuren von zwischen 150 und 350° C siedenden Mineralölfraktionen als Beizverzögerer verwendet werden.

Nach dem USA. P. 1838338 der Standard Oil Co. (V. Voorhees, 1931) werden beim Beizen der Metalle organische Basen gebraucht, die von gekrackten Petroleumölen abgeschieden wurden.

Im USA. P. 1852194 der B. F. Goodrich Co. (W. L. Semon, 1932) sind als Inhibitoren gesättigte heterozyklische Verbindungen mit wenigstens drei verschiedenen Atomen im Ring beschrieben, wobei zwei dieser Atome C und N sind, während das dritte aus der Sauerstoffgruppe des periodischen Systems ausgewählt ist. Beispielsweise werden p-Hydroxyd-N-Phenylmorpholin, Anhydrotaurin, 2-Thio-3-Phenyltetrahydrothiazol, Thialdin, Dithiotriphenylguanidin, Rhodanin u. a. empfohlen.

Als Schutzmittel für Metalle vor dem Angriff durch Beizsäuren wird im USA. P. 1855035 der Rubber Service Laboratories Co. (J. C. Vignos, 1932) ein Thiurambisulfid wie z. B. Diäthyl-di-o-tolyl-thiurambisulfid, vorgeschlagen.

Im USA. P. 1867414 der Grasselli Chemical Co. (W. Lutz, 1932) sind sulfurierte Chinarindenalkaloide wie insbesondere sulfuriertes Chinoidin als Inhibitoren geschützt.

Im USA. P. 1868214 der Rubber Laboratories Service (G. L. Magoun, 1932) ist ein Beizbad für Metalle geschützt, das ein Reaktionsprodukt von Aldehyden mit Guanidinverbindungen und CS_2, welches die Gruppe $-N=C\begin{matrix}N=\\N-\end{matrix}$ aufweist, enthält.

Die Hemmungsmittel gemäß dem USA. P. 1881721 der E. F. Houghton & Co. (J. N. Leaper, 1932) stellen organische Verbindungen der Formel $R_1—S—C—S—R_2$ dar, wobei R_1 und R_2 eine nicht substituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe und R_3 ein Wasserstoff oder eine nicht substituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe darstellen. Beispiele derartiger Verbindungen sind: das Dibenzylformaldehydmercaptal und Diäthylazetaldehydmerkaptal und andere ähnliche Produkte.

Nach dem DRP. 548315 von C. F. Boehringer & Söhne (1932) dienen Chinoidin oder dieses enthaltende Stoffe als Schutzmittel für Metalle gegen zerstörende Einflüsse. Chinoidin ist äußerst wirksam und weist den Vorteil auf, sehr leicht löslich zu sein, so daß es auch in neutraler Lösung als Korrosionsschutzmittel gebraucht werden kann.

Die Metallsparbeize nach dem DRP. 579864 der I. G. Farbenindustrie A. G. (Öst. P. 135674; Schweiz. P. 164556; Brit. P. 405690 [1933]) besteht aus einem organischen Sulfoxyd, wie z. B. Benzyl-, Diphenyl-, Diphenylen- oder Dianthrensulfoxyd, gegebenenfalls mit einem weiteren Gehalt an Netz-, Emulgier- oder Schaummitteln. Wie ich festgestellt habe (7), gehören die organischen Sulfoxyde ebenso wie die im DRP. 579955 (USA. P. 1981109 [1933]) der I. G. Farbenindustrie beschriebenen Aralkylsulfide bzw. -Polysulfide zu unseren besten Metallsparbeizen.

Nach dem Verfahren des Brit. P. 396053 (USA. P. 2010562 [1933]) von Robinson Brothers Ltd. wird das durch Erhitzen von Schwefel oder SCl_2 mit den Homologen des Pyridins oder Chinolins erhaltene Reaktionsprodukt, eventuell noch gemischt mit zyklischen, stickstoffhaltigen Basen wie Piperidinbasen oder Dipyperidyl, als Sparbeizzusatz verwendet. Sehr ähnlich ist das Verfahren gemäß dem Brit. P. 411907 (USA. P. 1908773 [1934]) der Grasselli Chemical Co., wonach Chinoidin mit Schwefel oder SCl_2 erhitzt und die Reaktionsprodukte als Inhibitoren verwendet werden.

Gemäß einem Vorschlag der Imperial Chemical Industries Ltd. (Brit. P. 397553; USA. P. 2006216 [1933]) werden quaternäre Ammoniumverbindungen mit einer langen Alkylkette, wie z. B. Cetylpyridiniumbromid oder Oktadecyltrimethylammoniumbromid beim Beizen von Metallen zugesetzt.

Im USA. P. 1903287 der Carbide and Carbon Chemical Corp. (H. L. Cox, 1933) wird als Korrosionsverhinderer Morpholin und substituiertes Morpholin empfohlen.

Nach dem Verfahren des USA. P. 1905915 der Grasselli Chemical Co. (R. E. Lawrence, 1933) werden die Kondensationsprodukte von Chinarindenalkaloiden, Dichinoidin mit Thiuramsulfiden, insbesondere Tetramethyldiuramsulfid als Hemmungsmittel der Korrosion verwendet.

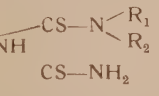
Gemäß einem Vorschlage im USA. P. 1915468 der Rubber Service Laboratories Co. (G. L. Magoun, 1933) werden beim Beizen von Metallen geringe Mengen eines Aldolderivates von Kondensationsprodukten eines organischen Amins, wie z. B. Guanidin oder Diphenylguanidin und einem 2-Merkaptobenzothiazol zugesetzt. Von der gleichen Firma stammt noch der Vorschlag der Verwendung des Reaktionsproduktes von p-Phenylendiamin oder von Hexamethylentetramin mit 2-Merkaptobenzothiazol (USA. P. 1915469 [1933]).

Die Kondensationsprodukte von Chinarindenalkaloiden, wie z. B. von Chinoidin mit Aldehydaminen, Azetaldehydanilin oder Thiuramsulfid, können nach den USA. P. 1923055, 1923056 und 1923057 der Grasselli Chemical Co. (R. E. Lawrence, 1933) als Beizzusatz zu Metallbeizbädern verwendet werden. Zur gleichen Gruppe von Hemmungsmitteln gehören die im Franz. P. 756425 der The Barrett Co. (1933) beschriebenen Kondensationsprodukte von einem Alkyl- oder Aralkylester einer organischen Säure wie z. B. einem Sulfonat (p-Toluolsulfonsäuremethylester) oder einem organischen Halogenid wie Benzylchlorid oder -Bromid mit einer heterozyklischen Stickstoffbase wie Chinolin, Pyridin oder Acridin.

Das Mittel zum Reinigen von Metalloberflächen gemäß dem USA. P. 1954745 der Delaney Chemical Co. (O. L. Peterson, H. L. Peterson und C. E. Peterson, 1934) besteht aus einer wässerigen Lösung von Oxalsäure, Natriumsulfat und sulfurierten Steinkohlenteerdestillaten.

Nach dem Verfahren des USA. P. 1957488 der E. I. Du Pont und Nemours & Co. (W. S. Calcott und E. I. Lee, 1934) wird auf das Kondensationsprodukt eines Aldehydes mit einem primären Amin, wie z. B. von Butyl-, Heptyl oder- Benzaldehyd auf Anilin, Methylamin usw. CS_2 einwirken gelassen und das Reaktionsprodukt als Säureinhibitor verwendet.

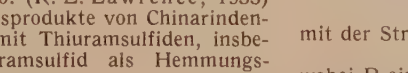
Nach dem USA. P. 1961096 von P. C. Reilly (O. D. Cunningham, 1934) wird die Einwirkung von Säuren auf Metalle durch die Anwesenheit von Reaktionsprodukten von Sulfozyansäure mit Kohlenteerpyridinbasen verhindert. Gemäß einem weiteren Vorschlage desselben Erfinders im USA. P. 1961097 sind Hemmungsmittel der allgemeinen Formel



bekanntgeworden, wobei R_1 ein Kohlenwasserstoffradikal oder ein halogenhaltiges Kohlenwasserstoffradikal und R_2 Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoffradikal bedeutet.

Zur Gruppe der Inhibitoren, die aus Kondensationsprodukten bestehen, gehört auch das im USA. P. 1961652 der Rubber Service Laboratories Co. (D. H. Tompkins, 1934; DRP. 622548) geschützte Produkt, das sich aus einem Aldehyd, Ammoniak und CS_2 beim Erhitzen in einem flüchtigen Lösungsmittel wie z. B. Alkohol auf Temperaturen unter 100° C bildet.

Das USA. P. 1971736 derselben Firma (1934) betrifft Hemmungsmittel, welche aus Verbindungen



mit der Strukturformel bestehen,

wobei R ein Wasserstoffatom oder ein Radikal einer aliphatischen Carboxylsäure wie $HOOC \cdot CH_2—$ und R_1 einen Stoff mit dem Radikal $HOOC \cdot CH_2—$ und einem Acylradikal bedeutet.

Der Angriff von Ammonkarbonatlösungen auf Eisen soll nach dem USA. P. 1961194 der E. I. Du Pont de Nemours & Co. (W. S. Calcotte, 1934) durch einen Zusatz von Sulfitzelluloseablauge verhindert werden können.

Gänzlich abweichend von den meisten der vorstehend beschriebenen Inhibitoren, die meist aus wohldefinierten organischen Verbindungen bestehen,

ist das im USA. P. 1973087 von Peerless Corp. (J. W. Markley, 1934) beschriebene Korrosionsschutzmittel, das aus Wasser, Petroleum, Kartoffeln, Eichenrinde, Walnußrinde, Knochenasche, Kirschenrinde und Pottasche durch Kochen, Filtrieren und Versetzen mit Schwefelsäure erhalten wurde. Das wirksame Agens in dieser Mischung dürften die in den Rinden enthaltenen Gerbstoffe und vielleicht auch lösliche Eiweißstoffe aus der Kartoffel sein.

Die im Russ. P. 38400 von J. S. Soloweitschik, L. W. Sergeew und S. M. Tschurin, 1934) beschriebene Ätzflüssigkeit für Metalle enthält 0,1—0,2 Proz. des Einwirkungsproduktes von konzentrierter Schwefelsäure auf gepulverten Torf, während von den gleichen Erfindern gemäß dem Russ. P. 39507 (1934) der Ätzflüssigkeit Schlamm, der reich an organischen Bestandteilen ist, zugesetzt wird.

M. A. Sawnel setzt nach dem Russ. P. 36753 der Ätzsäure für Metalle 1—2 Proz. eines Mehles zu, das aus den Abfällen der Rübenzuckerfabrikation gewonnen wurde.

J. H. Gravell setzt nach dem Verfahren des DRP. 609891 (1935) der schwefelsauren Beizlösung ein Reaktionsprodukt, bestehend aus einem Arylthioharnstoff und einem Aldehyd, wie z. B. aus einem Diorthotolylthioharnstoff oder Thiocarbanilid mit Formaldehyd oder Benzaldehyd, zu.

Erwähnt sei an dieser Stelle auch das Behandlungsverfahren für die Abfallschwefelsäure aus Benzol- und Erdölraffinerien, die durch eine halb- bis einstündige Behandlung mit Wasserdampf von scheinbar gelösten und emulgierten Verbindungen befreit wird (DRP. 616862 und Brit. P. 418994 der Vereinigten Stahlwerke, 1935).

Das Zusatzmittel zu Beizsäuren nach dem Brit. P. 418919 (USA. P. 2037762 der Barrett Co., 1934) besteht aus dem Reaktionsprodukt einer heterozyklischen Base mit einem Stickstoffatom im Ring mit einem organischen Sulfonsäureester, der eine Arylgruppe oder halogenhaltige Arylgruppe enthält. Derartige Stoffe sind z. B. die Reaktionsprodukte von Benzylchlorid oder Methylparatoluolsulfonat mit einer Base einer Kohlenteerfraktion, deren Siedegrenzen zwischen 217 und 346° C liegen.

Gemäß einem Vorschlag der Firma Henkel & Cie. im Franz. P. 784182 (1935) dienen die Ester der Thioschwefelsäure der allgemeinen Formel $R \cdot S \cdot SO_2 \cdot OX$ als Hemmungsmittel der Säurekorrosion von Metallen, wobei R ein organisches Radikal und X Wasserstoff, ein Alkalimetall oder das Ammoniumradikal bedeuten.

Nach dem Verfahren des Franz. P. 795266 von A. Abraham und L. A. Philippon (1935) sollen einer als Reinigungsmittel für Metalle dienenden Phosphorsäurelösung zum Zwecke des Korrosionsschutzes Stoffe zugesetzt werden, die als „Sulfite von Naphthalin oder Zellulose" bezeichnet sind. Welche Körper unter diesen „Sulfiten" gemeint sein sollen, ist aus der Patentschrift nicht klar ersichtlich, jedoch scheint es sich bloß um die Abwässer bei der Sulfurierung von Naphthalin sowie um Sulfitzelluloseablauge zu handeln. Die gleichen organischen „Sulfite" sollen nach einem weiteren Vorschlag derselben Erfinder im Franz. P. 795267 (1936) als metallsparende Zusätze zu schwefelsauren, flußsauren oder oxalsauren Beizbädern dienen.

Im Brit. P. 423918 der Grasselli Chemical Co. (1935) ist der Vorschlag enthalten, den Beizbädern zur besseren Netzfähigkeit außer einem beliebigen organischen Inhibitor noch Saponin zuzusetzen.

Das Rostentfernungsmittel nach dem USA. P. 1988823 der Stanco Incorp. (C. Winning und J. Tuttle, 1935) besteht aus einem Ammonsalz einer Mineralsäure und Natronsalzen einer organischen Säure, Zucker, einem Schutzkolloid wie Leim, weiter Hydrochinon oder Pyrogallol sowie einem Inhibitor wie Pyridin oder Chinolin.

Die Sparbeizzusätze nach dem USA. P. 1990963 der Wingfoot Corp. (J. Teppema, 1935) bestehen aus dem Reaktionsprodukt von 1,Merkaptobenzothiazol, Formaldehyd und Ammonsulfid oder Ammonhydrosulfid.

Im USA. P. 1992689 der Carbide und Carbon Chemicals Corp. (H. L. Cox, 1935) ist als Korrosionsverhinderungmsittel für Metalle ein Hydroxyalkylamin wie z. B. Triäthanolamin oder dessen Salze mit H_3PO_4, Öl-, Palmitin- oder Stearinsäure geschützt.

O. Fakler (Franz. P. 783758 1935]) setzt den schwefelsauren Beizbädern geringe Mengen organischer, schwach dissoziierter Verbindungen wie Azeton, Pyridin, Pyperidin oder Glyzerin zu. Alle diese Stoffe sind jedoch, wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, schon lange vor 1935 als Beizzusätze bekannt gewesen.

Das Rostentfernungsmittel nach dem USA. P. 1993099 der Gulf States Paper Corp. (P. Hodges, 1935) besteht aus seifenhaltigen Stoffen, die in der schwarzen Flüssigkeit enthalten sind, welche bei der Behandlung von Papier oder Zellulose nach dem Sulfat- oder Sodaprozeß entstehen. In dieser Flüssigkeit sind die Alkalisalze von Fetten und Harzsäuren, höhere Alkohole und eine ganze Reihe anderer Stoffe noch unbekannter Konstitution enthalten.

Nach dem USA. P. 1996730 der Sharples Solvents Corp. (Ch. A. Thomas und Ch. G. Grosscup, 1935) wird als Korrosionsverhinderer eine Mischung von Diorthotolylthioharnstoff und Dimethylnitrosamin empfohlen. Interessanterweise sollen die Hemmungsmittel, zusammen verwendet, eine größere Schutzwirkung ergeben, als die Summe der beiden Einzelwirkungen ergibt.

Gemäß dem Verfahren des USA. P. 1995766 der Ferro Enamel Corp. (A. E. Chester, 1935; Brit. P. 440564) wird beim Beizen und Reinigen von Metallen ein Beizbad aus einer Mineralsäure mit einem Zusatz von Glukonsäure verwendet. Zur Beschleunigung der Beizwirkung kann das Beizgut auch der Einwirkung von Wechselstrom unterworfen werden.

Im USA. P. 2005601 der Industrial Rayon Corp. (W. P. ter Horst, 1935) ist ein Beizbad aus aufgebrauchten schwefelsauren Fällbädern der Viskoseseideherstellung geschützt.

Gemäß dem Verfahren des USA. P. 2005605 der Standard Oil Co. (V. Voorhees, 1935) sind Beizbäder beschrieben, welche eine geringe Menge von organischen Basen enthalten, die aus Schieferölen abgeschieden worden sind.

Die Sparbeizen nach dem USA. P. 2006710 der Du Pont and Nemours & Co. (F. B. Downing und R. J. Clarkson, 1935) entstehen bei der chemischen Einwirkung von aliphatischen Aldehyden und Schwefelkohlenstoff auf eine Mischung von Polyaminen, in denen wenigstens eine primäre und eine tertiäre Aminogruppe vorhanden ist. Beispielsweise werden α-Aminopyridin oder p-Aminodimethylanilin mit Azetaldehyd und CS_2 zur Einwirkung gebracht.

Zur Gruppe der Kondensationsprodukte gehört auch die im USA. P. 2016035 derselben Firma (F. B.

Downing und H. W. Walker, 1935) empfohlene Sparbeize, welche bei der gleichzeitigen Einwirkung von sulfonierten aromatischen Aminen ,wie z. B. Sulfanilsäure, einem aliphatischen oder aromatischen Amin (Anilin) und einem Aldehyd (Azetaldehyd) entstehen. Diese Reaktionsprodukte können dann noch mit CS_2 zur Umsetzung gebracht werden.

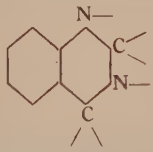
F. D. Burke (USA. P. 2019559, 1935) sucht den Angriff von flüssiger schwefliger Säure in Kältemaschinen durch einen Zusatz von Formaldehyd zu verhindern.

Die Sparbeizstoffe nach dem Ost. P. 140997 der Pulverfabrik Skodawerke Wetzler A. G. (1935; DRP. 651177 von J. H. Gravell) bestehen aus dem Kondensationsprodukt eines Aldehyds mit einem Derivat der Imidokarbonthiolsäure, wie z. B. aus Arylthiourethanen und deren Salzen.

Gemäß dem Verfahren des Brit. P. 442885 der Imperial Chemical Industries Ltd. (1936) wird beim Beizen von Metallen in Säuren dem Beizbad eine geringe Menge des in Schwefelsäure löslichen Reaktionsproduktes von Karboxylsäuren mit sulfuriertem Chinoidin zugesetzt.

Nach dem Vorschlag im Franz. P. 804516 (Brit. P. 459420; USA. P. 2042412 [1936] der N. V. De Bataafschen Petroleum Maatschappij werden aus dem öligen Produkt, das bei der Neutralisation der Säure von der Petroleumraffination mit wässerigem Ammoniak anfällt, Stoffe mit Sparbeizcharakter gewonnen.

Im USA. P. 2032482 von S. M. Hull (1936) sind Reinigungsmittel für Metalle beschrieben, die aus neutralisierten sulfurierten vegetabilischen Ölen, Emulgierungsmitteln wie Natriumoleat und Adsorbentien wie Kieselgur oder Aktivkohle bestehen.

Die Beizbadzusätze nach dem USA. P. 2044956 der Grasselli Chemical Co. (F. E. Sheibley, 1936) ist durch die Gruppe  gekennzeichnet. Vertreter dieser Klasse sind 2-Thio-3-allyl- oder 2-Styryl-4-ketotetrahydrochinazolin und 2-4-Dianilinochinazolin - 0,0′ - dikarbonsäuredimethylesterhydrochlorid.

Um die zerstörende Eigenschaft von verdünnten Salpetersäurelösungen von etwa 80° C auf Metalle zu verhindern, werden nach dem Vorschlag der Dow Chemical Co. (S. M. Stoesser und W. Fry, USA.P. 2048362 [1936]) der Salpetersäure Diaminodephenylenoxyd oder Diaminobenzophenon zugesetzt.

Das Verfahren nach dem USA. P. 2049517 der American Chemical Paint Co. (A. J. Saukaitis, 1936) zur Entfernung von Fremdbestandteilen auf Eisenoberflächen ist durch die Verwendung einer Lösung von Salzsäure, einer Kupferverbindung und einem organischen Inhibitor gekennzeichnet. Das Schutzmittel kann aus eingedampfter Sulfitzelluloseablauge, Amylamin, Chinaldin, Diamylamin, Triamylamin, o-Toluidin, Fraktionen von Steinkohlenteer, Destillaten tierischer Substanzen, Leim, Thioamiden, Thioharnstoff, Dithiokarbamaten, Aminen, Aldehyden, polymerisierten Aldehyden, Aldol und Reaktionsprodukten von Aldehyden mit Aminen oder Ammoniak bestehen.

Die Sparbeize nach dem USA. P. 2050204 der Wingfoot Corp. (W. P. Ter Horst, 1936) besteht aus dem Reaktionsprodukt von 2 Teilen NH_4HS und 5 Teilen Formaldehyd bzw. von $(NH_4)_2S$ oder NH_4CNS an Stelle oder neben NH_4HS, wobei sich Pentamethylendiaminodisulfide bilden.

Im USA. P. 2050355 der Timkem Roller Bearing Co. (Ch. H. Mc Collam, D. L. Warrick und J. M. Gotshall, 1936) ist das Sulfurierungsprodukt einer Mischung von 2 Molen Kreosot und einem Mol Thiokarbanilid, im USA. P. 2050354 der gleichen Erfinderin (1936) das Sulfurierungsprodukt einer Mischung von organischen Hydrierungsverbindungen und eines Stoffes aus der Gruppe der Senföle oder substituierten Thioharnstoffen, wie z. B. von Phenol, Kresol, Äthylalkohol, Glyzerin und sulfuriertem Türkischrotöl, Phenyl- und Diphenylthioharnstoff, Phenyl- und Allylsenföl als Beizregulator beschrieben.

Das Verfahren der Monsanto Chemical Co. (G. L. Magoun und D. H. Tompkins, USA. P. 2051218 [1936]) besteht darin, ein Mol Thiokarbanilid mit zwei Molen eines aliphatischen Aldehydammoniaks miteinander reagieren zu lassen und das entstandene Produkt mit konz. Schwefelsäure zu behandeln, wodurch harzartige Stoffe entstehen, die als Beizzusätze verwendet werden können. Von der Firma Du Pont und Nemours & Co. (E. K. Bolton, USA.P. 2071966, 1937) stammt der Vorschlag, als Sparbeizen einen substituierten Thioharnstoff zu verwenden, der eine hydrierte Arylgruppe wie z. B. die Zyklohexylgruppe enthält. Als wichtigster Vertreter dieser Körperklasse ist der Dimethylzyklohexylthioharnstoff genannt. Für den gleichen Verwendungszweck kann aber auch z. B. der Di-dekahydro-α-naphthylthioharnstoff gebraucht werden.

Geschwefeltes und durch Eindampfen konzentriertes Weichwasser von verschiedenen Getreidesorten, z. B. mit Schwefel oder Thiosulfat behandeltes Weichwasser, schlägt die Firma E. I. Du Pont und Nemours & Co. (USA. P. 2071989 [1937]) als Inhibitor vor. Der wirksame Bestandteil der Weichwässer sind zweifellos die in diesem enthaltenen Proteine.

Nach dem Verfahren des USA. P. 2072003 derselben Firma (T. Lutz, 1937) werden die Kondensationsprodukte von Chinarinden, Alkaloiden oder deren Sulfurierungsprodukte (Chinin, Chinidin, Chinonin oder Chinoidin) mit Aldehyden oder Ketonen als Sparbeizen verwendet. Nach einem weiteren Vorschlag derselben Firma im USA. P. 2072004 (1937) wird vorerst das Alkaloid mit einer konzentrierten Lösung einer Karboxylsäure reagieren gelassen und das erhaltene Reaktionsprodukt dann sulfuriert.

Im USA. P. 2080553 der Union Carbide und Carbon Corp. (A. L. Wilson und A. B. Boese, 1937) sind Inhibitoren geschützt, welche aus Derivaten des Azins bestehen, die in der para-Stellung zum Stickstoffatom ein Atom aus der N- oder S-Gruppe des periodischen Systems enthalten. Derartige Körper sind Pyperazin, Morpholin und Thiomorpholin. Besonders wirksam sind die Verbindungen mit steigendem Molekulargewicht, die z. B. durch Ersatz von H-Atomen des heterozyklischen Ringes durch Alkyl-, Aryl- oder Aralkylradikale erhalten werden.

Während die einfacheren, niedrig molekularen Ketone im allgemeinen nicht besonders geeignete Hemmungsmittel darstellen, sollen die gemischten Ketone der Formel $R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R'$, wobei R ein geschlos-

sener Ring wie die Aryl-, Phenyl- oder Xylylgruppe und R′ ein Alkylradikal mit wenigstens 6 C-Atomen ist, als Korrosionsverhinderer sehr geeignet sein (USA. P. 2075757 der Armour and Co.; V. Conquest, 1937).

Für den gleichen Zweck verwendet die E. I. Du Pont und Nemours & Co. (USA. P. 2075976; W. S. Calcott; 1937) eine geringe Menge von mit Alkali behandeltem Kasein. Die Standard Oil Development Co. (USA. P. 2078256; E. Lieber und W. H. Smyers; 1937) empfehlen hierfür Oniumbasen der allgemeinen Formel R_nXOH, wobei R_n ein organisches Radikal und X, N, As, P, S, J, Sn, Bi, Sb bedeuten.

Zur Verhinderung der Korrosion von Metallen durch die Atmosphärilien verwendet die E. I. du Pont und Nemours & Co. (USA. P. 2080299; A. F. Benning, L. G. Benton und R. G. Clarkson, 1937) organische Ester von Phosphorsäuren.

W. M. Freeman schlägt im USA. P. 2083014 zum Beizen von Metallgegenständen die wässerigen Lösungen von organischen Sulfonsäuren ohne Mineralsäuren vor.

Die Zerstörung von Kupfer durch schwefelhaltige Kohlenwasserstofföle sollen nach einem Vorschlag der Phillips Petroleum Co. (W. A. Schulze; USA. P. 2089580; 1937) durch einen geringen Zusatz von Monoalkyl- und Monoaryläthern und -estern von Äthylenglykol verhindert werden.

Die Fa. Grasselli Chemical Co. empfiehlt im Brit. P. 467839 (1937) (USA. P. 2070487) zur Entfernung von Rost eine Phosphorsäure zu verwenden, welche das Sulfurierungsprodukt von gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Alkoholen mit wenigstens 6 C-Atomen, wie z. B. von Stearyl- oder Cetylalkohol, enthalten.

Nach dem Verfahren des USA. P. 2097512 der E. I. Du Pont und Nemours & Co. (F. C. Carlson, 1937) werden beim Beizen Inhibitoren verwendet, die durch Erhitzen einer Mischung von Chinarindenalkaloiden, Schwefel und Schwefelsäure bis zur chemischen Umsetzung erhalten wurden.

Im Brit. P. 473991 der Grasselli Chemical Co. (1937) ist schließlich ein Verfahren zum Beizen und Reinigen von Metallen beschrieben, wobei dem Säurebad ein Inhibitor aus Aldehydammonsulfidharzen zugesetzt wird, der durch chemische Reaktion eines ungesättigten Aldehyds wie z. B. Krotonaldehyd mit Ammoniumsulfid erhalten wurde. Der Inhibitor kann auch durch Behandlung eines solchen Aldehydammoniumsulfidharzes mit konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure dargestellt werden.

Schlußbemerkungen.

Wie sich aus dieser Zusammenstellung der Patentliteratur ergibt, ist es an Hand der chemischen Strukturformel oder der Zusammensetzung von organischem Korrosionsverzögerer nicht möglich, wegen der ungemeinen Vielseitigkeit der geeigneten Verbindungen eine Beziehung zwischen Konstitution und Hemmungswirkung aufzustellen. Es sind nicht nur molekular-, sondern auch kolloid gelöste Körper, ferner Stoffe bestimmter chemischer Zusammensetzung, weiter Naturprodukte oder Körpergemische noch unbekannter Zusammensetzung zur Herbeiführung des Korrosionsschutzes geeignet.

Wenn es auch auffällt, daß die überwiegende Mehrzahl der Inhibitoren Schwefel oder Stickstoff enthält, so kann man dennoch aus dieser Tatsache noch nicht auf eine spezifische Wirkung dieser beiden Atome schließen, da ihre Bindungsart und damit der chemische Charakter der betreffenden Sparbeizstoffe äußerst verschieden ist. So kann z. B. der Schwefel als Merkaptan, Sulfid, Sulfoxyd, Sulfon, Rhodanid, Thiuramderivat, Thiosemikarbazid, in heterozyklischen Ringen wie Thiazol, Thiodiazol, Thiazin, als Senföl usw. auftreten. Ja man kann ruhig sagen, daß alle organischen Verbindungen, die Stickstoff und Schwefel in gebundener Form enthalten, mehr oder minder gute Korrosionsschutzmittel und Sparbeizstoffe darstellen.

Außer diesen stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen gibt es aber noch eine ganze Reihe von anderen Stoffen, die stickstoff- und schwefelfrei sind und die trotzdem Sparbeizwirkung auszuüben imstande sind, wie z. B. Aldehyde, Ketone, Sulfurierungsprodukte von Mineralölen, Saccharide, Kondensationsprodukte verschiedener Art usw. Eine gemeinsame chemische Eigenschaft dieser Stoffe, auf welche die Inhibitorwirkung beruhen soll, ist aber wegen der chemischen Verschiedenartigkeit dieser Verbindungen nicht anzunehmen. Wie jedoch schon früher bei der Erklärung der Sparbeizwirkung ausgeführt wurde, kommt es auf diese Unterschiede in chemischer Hinsicht aber auch gar nicht an, da ja die primäre Ursache der Hemmungswirkung auf einer Adsorption des Hemmungsmittels an der Metalloberfläche, also in einem rein physikalischen Vorgang und in einer Grenzflächenerscheinung besteht. Erst sekundär wird dann durch die Enge der Poren und der Flüssigkeitsfilme in der Adsorptionsschicht durch Erschwerung oder Verhinderung der Diffusion und Erhöhung des Porenwiderstandes die Metallauflösung und damit die Korrosion zum Stillstand gebracht.

Literatur.

1. G. Schikorr, Z. Elektrochem. **35**, 65 (1929).
2. E. Millon, C. R. Acad. Sci. **22**, 165 (1845).
3. W. Machu, Kritische Betrachtung der früheren Sparbeiztheorien und Erklärung der Wirkungsweise organischer Inhibitoren bei der Säurekorrosion von Metallen. Korr. u. Metallschutz **13**, 20 (1937).
4. W. Machu, Ost. Chem.-Ztg. **36**, 43 u. 51 (1933); **37**, 36 u. 64 (1934).
5. W. Machu, Neuere Untersuchungen über das Beizen von Eisen. Korr. u. Metallschutz **10**, 277 (1934).
6. W. J. Müller und E. Löw, Korr. u. Metallschutz **12**, 132 (1936).
7. W. Machu, Über eine neue Sparbeiztheorie und eine neue Methode zur Beurteilung von Sparbeizen. Korr. u. Metallschutz **13**, 1 (1937).
8. H. Bablik, Korr. u. Metallschutz **4** 179 (1928).
9. Marangoni und Stephanelli, J. chem. Soc. **28**, 116 (1872).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 IV.Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Februar 1938

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Dezember-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Brandt, Dr. Otto, Alsdorf bei Aachen, Linnicherstraße 43.

Proefstation voor de Java-suickerindustrie, Pasoeroean-Java.

Adressen-Änderungen

Nowatke, Dr. Viktor, wohnt zur Zeit Krakau (Polen), Zygmunta Augusta 1, Staatliches Hygienisches Institut.

Schulze, Frl. Dr. Karin, ist umzuändern in: Frau Dr. Karin Windeck-Schulze, Düsseldorf, Sternstraße 3, II.

Tagesnachrichten

Bayreuth. Das Reichstreffen der Deutschen Chemiker (51. Hauptversammlung des VDCh.) findet vom 7. bis 11. Juni 1938 in Bayreuth statt. Einzelheiten folgen.

Berlin. Für die deutschen Teilnehmer am X. Internationalen Chemie-Kongreß, der vom 15.—21. Mai d. Js. in Rom stattfindet, werden die Vorbereitungen zentral von der „Deutschen Geschäftsstelle Rom-Kongreß" Berlin W 35, Potsdamer Straße 111, getroffen. Anmeldungen zur Teilnahme am Kongreß sind bei dieser Geschäftsstelle einzureichen, die auch die vorläufige Veranstaltungsfolge und die Anmeldevordrucke versendet. Die dem Geschäftsbereich des Reichserziehungsministers unterstellten Fachgenossen tätigen ihre Teilnehmer- bzw. Vortragsanmeldungen auf dem Dienstwege. Anläßlich des Kongresses ist eine Kongreßfahrt, sowie eine Studienfahrt mit Besichtigung industrieller Anlagen in Italien geplant. Näheres hierüber teilt die Geschäftsstelle mit.

Prof. Dr. Debye, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik, Berlin, wurde zum Vorsitzenden der Deutschen Physikalischen Gesellschaft gewählt.

Dr. W. Röhrs erhielt den Auftrag, eine Vorlesung über die Chemie der Kunststoffe an der Technischen Hochschule Berlin zu halten.

Dresden. Dr. A. Herzog, o. Prof. für Textil- und Papiertechnologie an der Technischen Hochschule Dresden, wurde wegen Erreichung der Altersgrenze von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Göttingen. Prof. Dr. G. Masing, bisher Leiter der elektrochemischen Laboratorien bei Siemens & Halske, wurde zum o. Prof. und Direktor des neuen Instituts für allgemeine Metallkunde an der Universität Göttingen ernannt.

Halle a. S. Dr. habil. H. Stamm erhielt die Dozentur für anorganische Chemie in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Halle.

Jena. Im Zoologischen Institut der Universität findet vom 17.—23. März 1938 der XVII. Ferienkurs in Spektroskopie, Interferometrie und Refraktometrie statt.

Kopenhagen. Prof. Dr. S. P. L. Sörensen, Leiter der Chemischen Abteilung des Carlsberg-Laboratoriums Kopenhagen, feierte am 9. Januar seinen 70. Geburtstag. Am 1. April d. Js. tritt er in den Ruhestand, sein Nachfolger wird Dr. K. Linderström-Lang.

Marburg. Dr. E. Hückel, nichtbeamteter ao. Prof. an der Technischen Hochschule Stuttgart, wurde beauftragt, die ao. Professur für theoretische Physik an der Universität Marburg vertretungsweise als Nachfolger von Prof. Dr. F. A. Schulze zu übernehmen.

München. Dr. habil. H. Borchers wurde zum ao. Prof. für Metallurgie und Metallkunde an der Technischen Hochschule München ernannt.

Tharandt. Dr. habil. W. Mühlsteph, Assistent an der Forstlichen Hochschule Tharandt, wurde die Dozentur für das Fach Chemie technologischer Richtung erteilt.

Würzburg. Dr. G. Briegleb, Dozent an der Technischen Hochschule Karlsruhe, wurde beauftragt, die Vertretung des Lehrstuhls für physikalische Chemie an der Universität Würzburg als Nachfolger von Prof. Dr. K. L. Wolf zu übernehmen, der an die Universität Halle berufen wurde.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Jahresabschluß für 1937

der Kolloid-Gesellschaft.

Vom Schatzmeister der Kolloid-Gesellschaft wurde für das abgelaufene XV. Geschäftsjahr der Abschluß über die Kassenbewegung und die Vermögenslage der Gesellschaft aufgestellt.

Die Prüfung des Rechnungswerkes wurde am 31. Januar 1938 von den Herren Professoren A. Simon und E. Manegold, Dresden, die sich freundlicherweise wieder als Revisoren zur Verfügung gestellt hatten, eingehend vorgenommen.

Laut untenstehender Protokollnotiz wurden die Arbeiten des Schatzmeisters für richtig erklärt.

Die Aufzeichnungen über die Kassenbewegung und die Vermögenslage wurden dem 1. Vorsitzenden, Herrn Professor Wo. Ostwald, Leipzig, übergeben.

Aus dem Rechnungswerk interessiert die Mitglieder vielleicht folgender kurze Überblick über Eingänge und Ausgänge, sowie über die Vermögenslage, der untenstehend zum Abdruck kommt. Der ausführliche Bericht mit Erklärungen über Einzelheiten wird wieder bei der nächsten Hauptversammlung in Stuttgart zum Vortrag gebracht werden, wo auch das Rechnungswerk zur Einsichtnahme ausgelegt wird.

A. Kassenbewegung.

Bestand am 1. 1. 37	RM 825.14	Gesamtausgaben	RM 3521.24
Gesamteinnahmen	,, 3323.17	Bestand am 31. 12. 37. . . .	,, 627.07
	RM 4148.31		RM 4148.31

B. Gesellschaftsvermögen.

Barvermögen (Kasse, Bank, Postscheck) . .	RM 627.07	Gesamtvermögen am 31. 12. 1937	RM 11089.66
Außenstände (nach vorsichtiger Abschreibung)	,, 502.34		
Effekten (zum Kurs vom 31. 12. 37)	,, 9960.25		
	RM 11089.66		RM 11089.66

Dr. Th. Steinkopff, Schatzmeister.

Protokollnotiz der Revisoren:

Rechnungslegung eingehend geprüft und richtig befunden.

Dresden, den 31. Januar 1938.

A. Simon. E. Manegold.

Bitte fordern Sie kostenlos
Druckschrift Nr. 1936 von der

A.-G. vorm.

SEIDEL & NAUMANN

Dresden

Wirklich vielseitig

ist das neue synthetische Kolloid aus deutschen Rohstoffen, die „TYLOSE". Man verwendet „TYLOSE" mit bestem Erfolg als Bindemittel, Emulgiermittel, Dispergiermittel, Verdickungsmittel. Tylose läßt sich mit gutem Erfolg an Stelle von ausländischen Pflanzenschleimen (Tragant usw.) verwenden. Fordern Sie auch nähere Erläuterungen über

»TYLOSE«

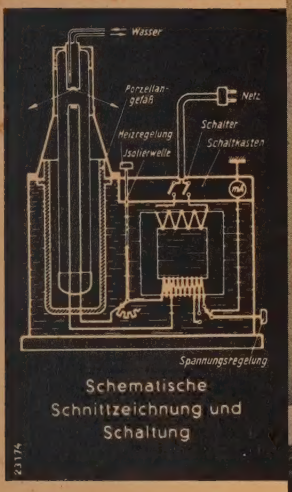
Alleinhersteller: Kalle & Co. Aktiengesellschaft
Wiesbaden-Biebrich

Zu beziehen durch die Farben-Vertretungen
der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

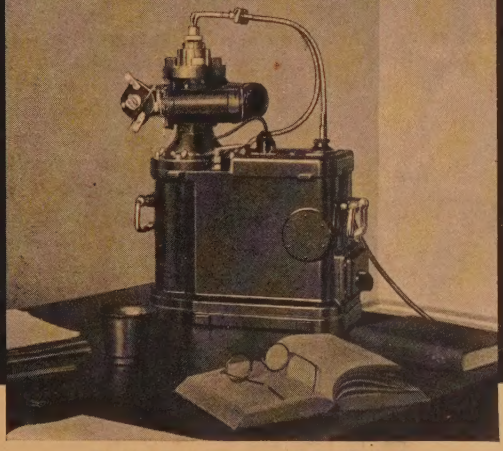
SIEMENS
MESSTECHNIK

KLEIN-RÖNTGENAPPARAT

für Feinstruktur-Untersuchung



Schematische Schnittzeichnung und Schaltung



Einfache, gefahrlose Bedienung, vollkommener Hochspannungs- und Strahlenschutz. Große Dauerleistung (max. 45 kV bei 17 mA). Wirtschaftliches Arbeiten durch gleichzeitige Belichtung von 3 Aufnahmen. Vielseitige Verwendbarkeit, bequemer Anschluß, niedriger Preis.

SIEMENS & HALSKE AG
WERNERWERK · BERLIN-SIEMENSSTADT

MEMBRANFILTER

Membranen

jeder Porenweite nach Zsigmondy-Bachmann

Membranapparaturen
nach Zsigmondy, Thiessen, Manegold

Für Dialyse, Osmose, Filtration

Verlangen Sie Liste Fili 8

Membranfilter-Ges. m. b. H. Göttingen

Chemie-Literatur:

neu und alt
in großer Auswahl:

Hugo Blanck, Chemiebuchhandlung,
Berlin-Charlottenburg 2, Knesebeckstraße 94
Spezialkataloge gratis!

A. Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt vom Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichung lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B. **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C. **EINZUG** von **FORDERUNGEN!** (Als Inkassobüro zugelassen!)
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co.
Auskunfts- und Inkassobüro, Postanschrift: Leipzig S. 36

Emil Paßburg und Berthold Polack

PB 80

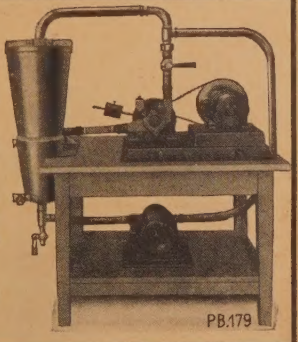
Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Charlottenburg 4
Fernsprecher: Berlin 963123

Kolloidmühlen
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns. Unsere

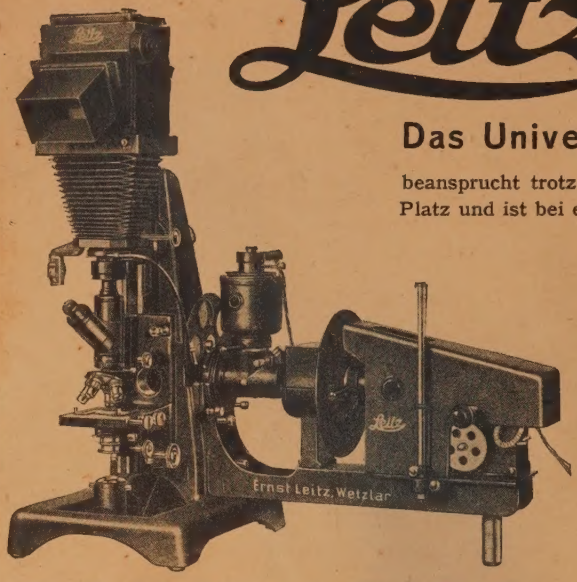
Versuchsapparate
sind für **Industrie-Laboratorien**
unentbehrlich



PB 179

Dec 15 38

Leitz PANPHOT



Das Universal-Kamera-Mikroskop

beansprucht trotz vielseitiger Verwendbarkeit nur geringen Platz und ist bei einfachster Bedienung eingerichtet für:

Mikroskopische Untersuchungen jeder Art bei Hellfeld- und Dunkelfeldbeleuchtung (auch Spaltultramikroskopie), sowie im polarisierten Licht, Zeichnen mikroskopischer und makroskopischer Bilder, mikro- und makrophotographische Aufnahmen.

Die Verwendung sämtlicher mikroskopischer Nebenapparate, auch Heiztische, Mikromanipulatoren usw. ist möglich.

Fordern Sie unser unverbindliches Angebot!

ERNST LEITZ · WETZLAR

Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin

Briefadresse:
Berlin NW 87
Wegelystraße 1

Telegrammadresse:
Porzellane Berlin

Geräte für Filtration und Dialyse

Ultrafiltriergeräte nach Bechhold-König D.R.P.
für die Ultrafiltration und Elektro-Ultrafiltration

Porzellan-Filtriertiegel, -Filtrierstäbchen D.R.P.
glühbeständig, gewichtskonstant

Nutschen mit auswechselbaren Sieb- oder porösen Schalen
dicht aufeinandergeschliffen, D.R.P.

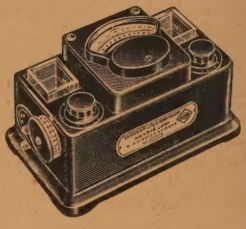
Heizbare Nutschen mit Bodenheizung D.R.P.

Filtrierkerzen — Ballonfilter

Porzellane für Zentrifugen

Kataloge und Angebote auf Verlangen kostenlos

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764939

Diesem Heft liegt ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über Fuchß-Bruns-Haupt, Die Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser.